

УДК 66.014, 54.022

ВОПРОСЫ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЛИГНИНА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

© А.Ю. Кожевников*, С.Л. Шестаков, Ю.А. Сыпалова

Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия),
e-mail: akozhevnikov@mail.ru

В статье представлен обзор литературных данных по изучению лигнина как одного из наиболее распространенных биополимеров. Обзор составлен по статьям, опубликованным в наиболее цитируемых мировых изданиях. Отмечается, что уже на сегодняшний день лигнин рассматривается как мощный возобновляемый источник ценного органического сырья, при этом указывается, что потенциальные возможности валоризации лигнина гораздо шире, чем те, что используются в настоящее время. Особое внимание уделено структуре и молекулярной организации лигнина березы, чья древесина активно применяется в химической промышленности, при этом лигнинам лиственных пород в литературе уделяется гораздо меньшее внимание, чем лигнинам хвойных пород. Затронуты основные методы исследования структуры такого сложного и нерегулярного биополимера, как лигнин, разобраны их преимущества, недостатки и перспективы. Отмечается, что на сегодняшний день наиболее эффективными методами для исследования структурных звеньев лигнинов являются пиролизическая газовая хроматография и методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса, в сочетании одномерной и двумерной спектроскопии. Описаны различные способы выделения лигнинов из древесины и проанализировано влияние способа выделения на структуру выделяемого вещества. Показаны структурные особенности лигнинов некоторых растений, в частности, лигнина древесины березы и их отличия от лигнинов других пород.

Ключевые слова: биополимеры, лигнин, береза, биопереработка, ядерный магнитный резонанс.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №22-13-20015) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ.

Введение

В последнее десятилетие биополимеры привлекают повышенный научный интерес в силу их распространенности в природе и расширяющегося применения в производстве новых материалов с заданными потребительскими свойствами [1, 2]. Растительная ткань в основном состоит из трех биополимеров (рис. 1): целлюлозы (Ц), гемицеллюлозы (ГЦ) и лигнина (Л) [3, 4].

Для разных растительных форм соотношение целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина различны и варьируются в широких пределах. Так, для травянистых растений, на примере соломы пшеницы, на долю целлюлозы приходится 28–38%, гемицеллюлозы – 24–39%, лигнина – 15–18%, что соответствует соотношению Ц : ГЦ : Л примерно 2 : 2 : 1, тогда как для хвойных растений, на примере ели, соотношение компонентов Ц : ГЦ : Л составляет примерно 1.7 : 1 : 1.2 [6].

В настоящее время химическая технология переработки древесины сосредоточена на получении целлюлозы в качестве конечного продукта. Ежегодное мировое производство целлюлозы составляет около 180 млн тонн [7]. Основным крупнотоннажным отходом производства целлюлозы является лигнин, количество

Кожевников Александр Юрьевич – заместитель директора ЦКП НО «Арктика», e-mail: akozhevnikov@mail.ru
Шестаков Семен Леонидович – старший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика», e-mail: laston85@mail.ru
Сыпалова Юлия Александровна – младший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика», e-mail: yuliya.porova01@mail.ru

которого может достигать до 35% от исходного сырья. Лигнин, как и целлюлоза, также потенциально может быть широко использован в промышленности благодаря его высокому содержанию в древесине и большим объемам производства. Несмотря на то, что общемировое получение лигнина, как

* Автор, с которым следует вести переписку.

побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности, составляет около 50 млн т/год, для переработки лигнина в другие продукты используется не более 1 млн тонн лигнина в год [8, 9]. Вследствие своей биологической активности лигнин может широко использоваться в медицине, животноводстве и даже в получении биодизельного топлива [10, 11]. Понимание особенностей структуры, типов, источников, реакционной способности и методов выделения лигнина имеет большое значение для его эффективной биопереработки. Однако на сегодняшний день валоризация лигнина ограничена проблемами нерегулярности его строения и сильно конденсированной структуры технических лигнинов [12]. За последнее время выполнен значительный объем исследований с целью получить данные о структуре лигнина или о наличии в нем специфических структурных фрагментов.

Лигнин состоит из трех основных фенолпропановых структурных единиц (ФПЕ): *n*-гидроксифенильных (H), гваяцильных (G) и сиригильных (S), формирующихся в биомассе дерева посредством комбинаторного свободнорадикального связывания монолигнолов [13]. В зависимости от типа биомассы фенолпропановые звенья различаются заместителями в 3-м и 5-м положениях ароматического кольца (рис. 2).

Дальнейшее комбинирование и связывание структурных единиц приводят к образованию сложных структур лигнина, причем отмечается, что степень полимеризации лигнина коррелирует с возрастом растения [14, 15].

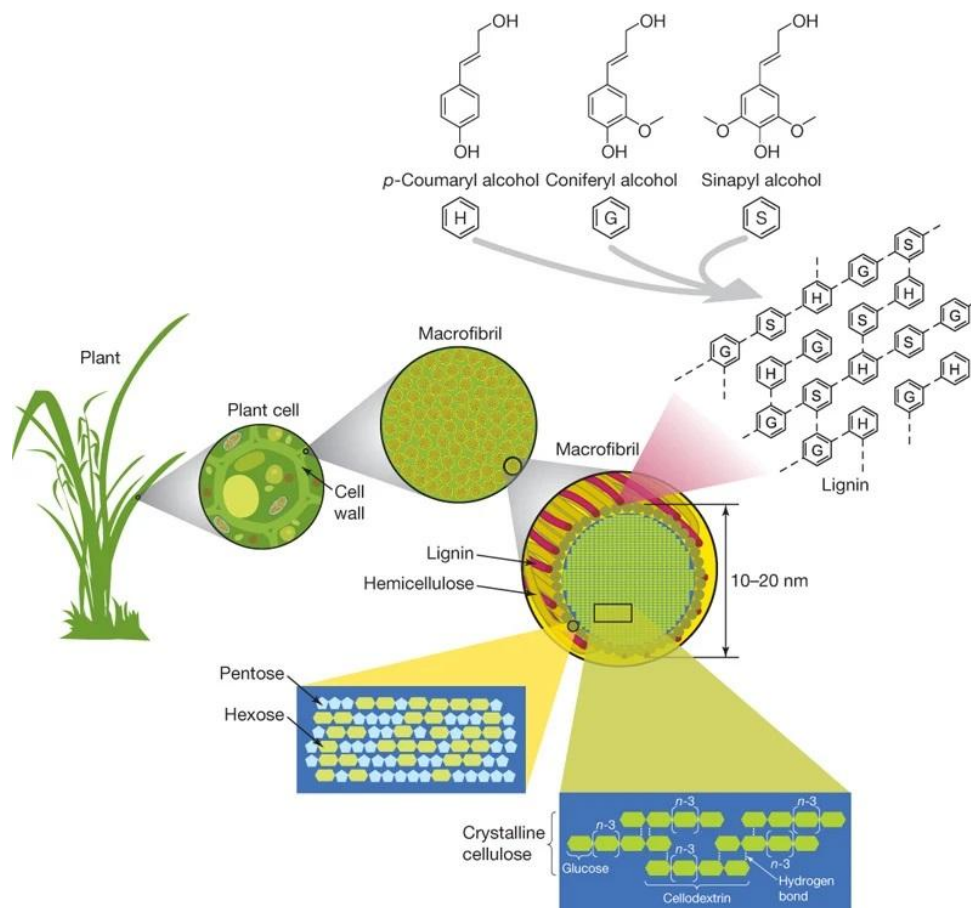


Рис. 1. Пример визуализации строения растительной биомассы [5]

	Заместители	ФПЕ	Тип биомассы
	$R = R' = \text{OCH}_3$	S	Лиственные породы, травы
	$R = \text{H}, R' = \text{OCH}_3$	G	Лиственные и хвойные породы, травы
	$R = R' = \text{H}$	H	Травы, компрессионная древесина

Рис. 2. Мономерные структурные звенья лигнина

Недавние исследования показали, что фенольные соединения, полученные иными биосинтетическими путями, также могут выступать в качестве мономеров лигнина, участвуя в реакциях радикального связывания. Флавои трицин был первым фенолом, обнаруженным вне биосинтетического пути монолигнолов, но вовлеченным в процесс лигнификации [16]. Трицин был впервые обнаружен в препаратах лигнина из соломы пшеницы [17], дальнейшие исследования показали, что он широко присутствует в лигнинах однодольных трав [18] и может варьироваться биогенетически [19, 20]. Позже было сообщено о появлении второго класса полифенольных соединений – гидроксистильбенов (пикетаннол, ресвератрол и изорапонтигенин), участвующих в реакциях комбинаторного связывания в процессе лигнификации [21, 22]. Таким образом, сегодня обнаруживается все большее количество новых, ранее не изученных фрагментов лигнина в различных растениях, структура и физико-химические свойства лигнина зависят от исходных мономерных фрагментов [23].

Лигнин хвойных пород содержит высокую долю G-единиц (80–90%), лигнин лиственных пород содержит смесь единиц G (50%) и S (50–70%) [24]. До настоящего времени в большинстве научных исследований изучалась структурная организация лигнина хвойных растений, а лигнину лиственных растений уделялось значительно меньшее внимание. Для хвойного лигнина в литературе имеется большое количество примеров схем структуры, начиная с 1965 г. [25]. При этом структурная организация лигнинов лиственных растений приводится гораздо реже. Одной из пород, широко используемых в целлюлозно-бумажной промышленности, является береза, распространенная практически на всей территории России, поэтому настоящий обзор преимущественно рассматривает исследования лигнина данной породы. Если в наукометрической базе данных Scopus ограничить поиск ключевыми словами «лигнин», «береза» и «структура», то будет обнаружено всего 243 источника, начиная с 1961 г., при общем количестве публикаций, посвященных структуре лигнина, более 17000. Таким образом, учет особенностей строения лигнина березы поспособствует интенсификации валоризации лигнина и вовлечению его в существующие производственные циклы.

В настоящее время современные заводы целлюлозно-бумажной промышленности в первую очередь рассчитаны на производство целлюлозы, с незначительной валоризацией лигнина во вторичные продукты. Цель нашего обзора – анализ возможности перехода к новой стратегии переработки древесины, основанной на валоризации лигнина в первую очередь, без акцента на получении целлюлозного полуфабриката. Успешная стратегия биорефайнинга заключается в полном вовлечении всех компонентов древесины в производственные циклы, что должно привести к уменьшению количества отходов.

Мономерный состав лигнина и методы его изучения

В последнее время для характеристики лигнина широко используются комплексные подходы, объединяющие несколько методов. Так, эксклюзионная хроматография используется для определения молекулярного веса, ИК-Фурье-спектроскопия – для определения функциональных групп, а пиролитическая газовая хроматография с масс-детектированием – для установления состава мономерных фрагментов термического распада лигнина [26, 27].

Комбинации аналитических методов могут применяться для различных целей. В основе большого количества работ лежат методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса, в частности, спектроскопия на ядрах углерода-13 и фосфора-31, а также двумерная корреляционная спектроскопия HSQC и HMBSC, применяющиеся для выяснения структуры лигнинов и лигно-углеводных комплексов в целом [17, 18, 28–32].

Применение комплекса методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения позволило достигнуть серьезных успехов в изучении лигнинов: так, впервые были открыты такие фрагменты макромолекулы лигнина, как дибензодиоксоцин и спиродиенон (рис. 3) [33, 34].

Одномерную ЯМР-спектроскопию для оценки структуры лигнина применяли с 1980-х годов. К примеру, уже в 1987 г. были опубликованы данные спектров ¹H-ЯМР, подтверждающие существование β-1-структур в лигнинах. Количество боковых цепей β-1 в лигнине березы может составлять до 5% [37].

Популярным в характеристике лигнина стал метод ¹³C-ЯМР, который, благодаря высокой разрешающей способности и высокой дисперсии химических сдвигов, позволяет получить большое количество структурной информации о лигнине, включая присутствие ариловых эфиров, а также конденсированных и неконденсированных ароматических и алифатических атомов углерода. С 1980-х годов было проведено много исследований спектров ¹³C-ЯМР лигнина. Однако чрезвычайно низкое естественное содержание изотопа ¹³C (~1.1%) делает ¹³C-ЯМР гораздо менее чувствительным, поэтому для повышения интенсивности сигналов,

особенно для количественного ^{13}C -ЯМР, требуются длительное время накопления данных и высокие концентрации образца, что ограничивает его применение [38].

Распространенным приемом, упрощающим анализ лигнинов методами спектроскопии ЯМР, является предварительная модификация высокомолекулярного соединения (ацелирование, силилирование и т.д.), облегчающая растворение образцов и позволяющая дифференцированно определять гидроксильные группы различных типов [35]. В последнее время широко применяют метод фосфитилирования лигнина, в котором используется реакция ОН-групп лигнина с 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфаном (рис. 4) с последующим получением ЯМР-спектров на ядрах ^{31}P [39, 40].

Одномерная спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , а также различные методы 2D-ЯМР применяются для анализа образцов лигнина как в твердом, так и в жидком состоянии [29], однако из-за низкого разрешения спектров твердых образцов анализ лигнина с использованием метода спектроскопии ЯМР твердого тела затруднен и не получил широкого распространения.

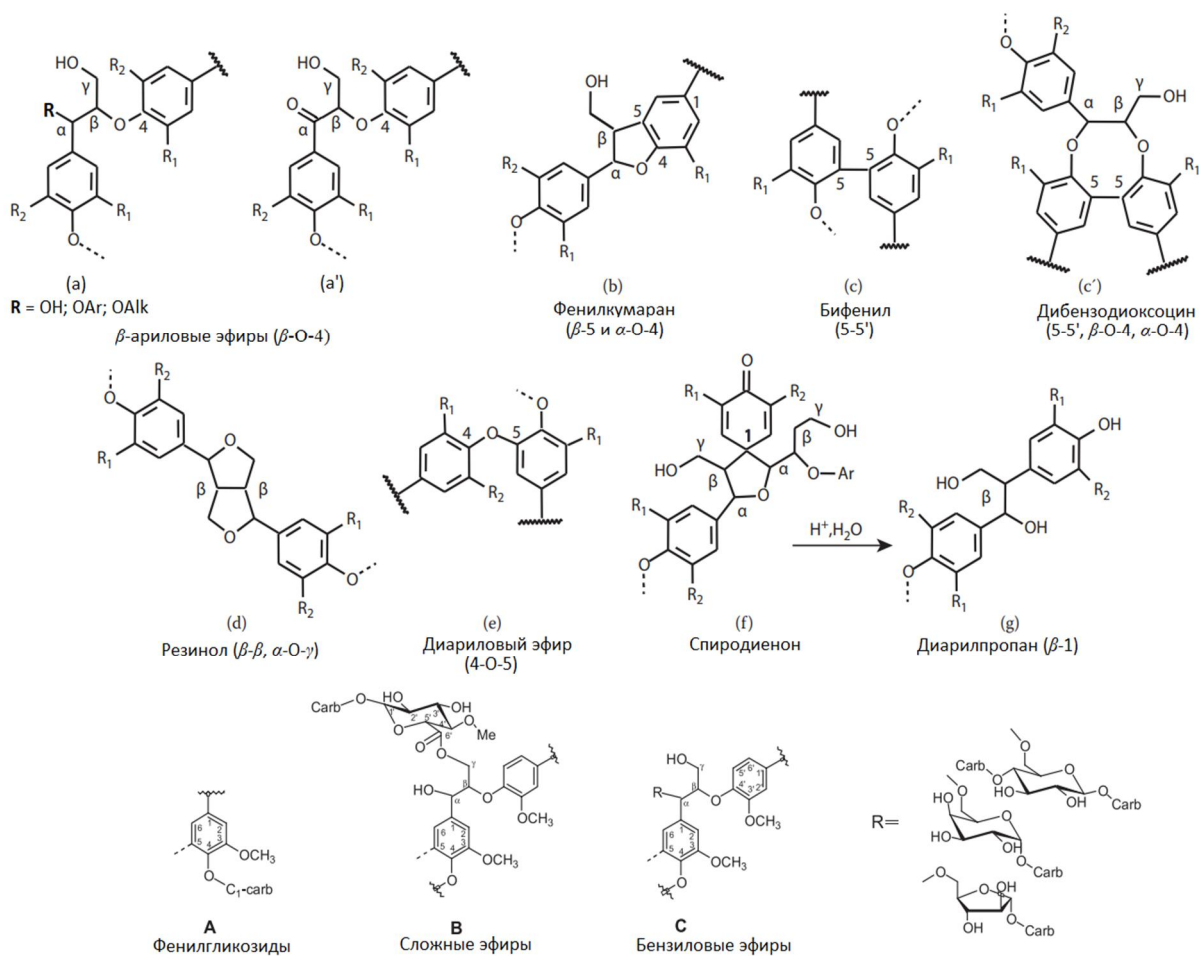


Рис. 3. Основные структурные фрагменты нативных лигнинов (а-г) и основные лигноуглеводные связи (А-С) [35, 36]

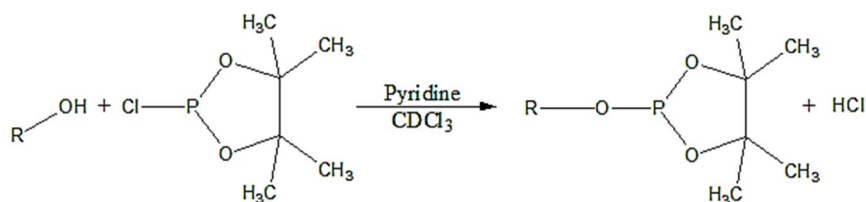


Рис. 4. Схема фосфитилирования гидроксильных групп лигнина [40]

Двумерная гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия (2D-HSQC ЯМР) эффективно используется для более глубокого изучения структуры лигнина, лигноуглеводной матрицы и связей в макромолекуле [30–34, 38]. Спектроскопия 2D-HSQC ЯМР предоставляет более детальную информацию о типах фенилпропановых единиц и характерных для них межмономерных связях в структуре биополимера. Отнесение корреляций сигналов 2D-HSQC ЯМР структурных фрагментов лигнина, сложившееся исторически, основано на отнесениях низкомолекулярных модельных соединений лигнина.

Спектроскопию ЯМР применяли для исследования древесины березы и других лиственных растений уже в 1991 году, когда были выявлены структуры пинорезинола в древесине березы [41]. Среди лиственных пород древесины (эвкалипта, красного клена, красного дуба, березы, красной ольхи, тополя и акации) обнаружены значительные вариации основных характеристик макромолекул лигнина, таких как соотношение S/G, число связей β -O-4, степень конденсации, содержание элементов, функциональных групп и т.д. Вариации структуры пород, по-видимому, зависят от главного фактора – отношения S/G. Другими словами, именно эта характеристика является основной для характеристики макромолекулы лигнина [42]. В частности, лигнин березы более обогащен сиригильными единицами в сравнении с лигнинами других лиственных пород, о чем свидетельствует высокое соотношение S/G (табл.) [36].

Структурный анализ природного лигнина и выявление типов связей в лигнине имеют большое значение для его эффективного использования в качестве сырья для получения новых материалов или химикатов. Как правило, лигнин, обогащенный сиригильными группами, благоприятен для максимизации выхода мономеров при биоконверсии [1, 43], так как высокое отношение S/G снижает вероятность образования неактивных связей C-C, приводящих к нежелательной конденсации лигнина во время деполимеризации [44]. Помимо различия в составе звеньев и типов связей, хвойные и лиственные лигнины содержат разное количество функциональных групп. Содержание фенольных гидроксильных групп в лигнине лиственных пород древесины составляет, по разным оценкам, от 1.5 до 3 ммоль/г [45–47]. В древесине хвойных пород (голосеменных) присутствует 25–30% лигнина, состоящего преимущественно из структур гваяцильного типа с содержанием фенольных гидроксильных групп около 1.2 ммоль/г [45]. При этом функциональный состав лигнина также сильно влияет на возможность его дальнейшего применения, о чем будет более подробно раскрыто ниже.

Доминирующим типом связи в лигнинах лиственных пород древесины является связь β -O-4 (60%). Дополнительные метоксильные группы на ароматических кольцах лигнина березы предотвращают образование 5-5'-связей и дибензодиоксициановых структур и, таким образом, заставляют полимер образовывать менее разветвленные структуры по сравнению с древесиной хвойных пород. Согласно литературным данным, количество C-C связей (5-5') в структуре лигнина березы не превышает 9%, тогда как для лигнинов хвойных пород количество структур бифенила может достигать 27% [48]. Спиродиеноновые структуры в лигнинах березы преобладают в виде сиригилспиродиенонов. Их количество составляет около 3 на 100 фенилпропановых единиц [34].

В настоящее время публикуется все больше работ по изучению структуры лигнина с использованием метода пиролитической газовой хроматографии с последующим масс-детектированием фрагментов макромолекулы. При таком методе детектируются фрагменты лигнина, получаемые при пиролитическом разложении, после чего оценивается принадлежность структуры к S-, G- или H-единицам. К примеру, в исследовании [49] отношение S/G лигнина березы, определенное таким методом, составило 4.3. Эксперименты по пиролизу проводились при температурах от 400 до 900 °С. Используемый метод ГХ-МС идентифицировал более 30 различных соединений, включая альдегиды, ароматические соединения, алкены, алканы и кетоны. Самой слабой связью лигнина является β -O-4, которая расщепляется в самом низком применяемом диапазоне температур, и лигнин распадается в основном на альдегиды и кетоны. В самом высоком интервале температур пиролизат в основном содержит более мелкие ароматические соединения без алкильной цепи в положении C-1. Обнаружено, что пиролизаты с одинаковыми функциональными группами в положении C-1 имеют схожие характеристики деградации в температурном диапазоне, что отчетливо заметно для альдегидов и кетонов, но также наблюдается для алканов и алкенов. Количество альдегидов уменьшалось в диапазоне проведения пиролиза до 500 °С, прежде чем выровняться, а содержание кетонов достигало пика при 700 °С; содержание алкенов достигало пика при проведении процесса при 500 °С, в то время как содержание структур фенилкумарана увеличивалось и после 700 °С. С использованием данного метода идентифицировано семь интересных ценных соединений: 4-этил-2-метоксифенол; 2,6-диметоксифенол; 2,6-диметокси-4-метилфенол; 2-(4-гидрокси-3-метоксифенил)ацетальдегид; 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)этанон; 4-этил-2,6-диметоксифенол и 4-гидрокси-3,5-ди-

метоксибензальдегид. В настоящее время для изучения лигнина применяют детектирование не только с помощью масс-спектрометров низкого разрешения, но и используют масс-спектрометрию высокого разрешения. Последние разработки в области масс-спектрометрии активно применяют для характеристики структуры лигнина. К примеру, масс-спектрометрия Orbitrap с фотоионизацией при атмосферном давлении является многообещающим инструментом для изучения лигнина. Он обеспечивает обнаружение тысяч олигомеров лигнина с молекулярной массой до 1.5–2 кДа и достоверное определение их элементного состава, а также надежную идентификацию сигналов лигнин-углеводных комплексов [50].

Надмолекулярная организация лигнина

Ранее считалось, что лигнин представляет собой единый полимер, образующийся в результате хаотичных реакций мономеров-предшественников лигнина, присутствующих в случайных соотношениях, состав которых варьируется и не может быть описан какой-либо количественно значимой формулой. Однако существует взгляд, что лигнин представляет собой не произвольно образованный полимер, а группу соединений, которые конденсируются в известные нам структуры при выделении. Тем не менее такой взгляд не получил широкого распространения. В статье [51] показано, что древесина содержит около 24% полимерного лигнина регулярной структуры и 5% низкомолекулярных соединений фенилпропана, которые авторы собирательно называют «гемилигнины». Древесина березы содержит около 8% полимерного сирингилгваяцил-лигнина регулярной структуры. Полимер, содержащий гваяцильные группы, но не содержащий сирингильных групп, может составлять не более 1% древесины. В дополнение к полимерным лигнинам древесина березы содержит около 12% низкомолекулярных соединений фенилпропана, которые также называют гемилигнинами. Низкий процент полимерных лигнинов и высокий процент гемилигнинов в древесине березы могут объяснить, почему древесина березы легче поддается делигнификации на начальной стадии, чем древесина ели. На последующих стадиях делигнификации, когда становятся важными процессы конденсации лигнина, древесина березы делигнифицируется лучше в силу того, что в ней содержится большее количество сирингильных единиц, у которых 5-е положение в фенольном кольце занято метоксильной группой и не может участвовать в процессах конденсации.

Помимо изучения молекулярной организации лигнина исследовалась также его надмолекулярная структура. Группа А.П. Карманова изучает такие особенности лигнинов, выявляя связь между химической структурой и топологией макромолекул. Согласно данным исследованиям, лигнин березы представляет собой случайно разветвленный полимер [52]. По представлениям авторов, макромолекулы лигнина, выделенного из древесины березы, характеризуются топологической структурой звезды с линейными плечами [53]. В другой работе данной группы исследователей проведено сравнение результатов исследований химического и топологического строения лигнинов. Структурный анализ и расчеты на основе гидродинамических данных позволили оценить степень разветвленности макромолекул, показана роль дибензодиоксициновой и 4'-О-5 структур в разветвлении макромолекул лигнина [54].

Известно, что химический состав древесины может варьироваться в зависимости от места произрастания и возраста дерева. К примеру, в работе [55] анализ химического состава древесины березы проведен на 51 образце с 306 пробных деревьев в возрасте приблизительно 30, 50 и 70 лет. Показано, что сумма основных химических компонентов по отдельным участкам варьируется от 89.3 до 91.6%. Содержание веществ, растворимых в воде и этаноле, колебалось от 2.3 до 4.0%, а зольность изменялась от 0.09 до 0.25%. Результаты показали, что место произрастания оказывает влияние на содержание экстрактивных веществ, а также на содержание целлюлозы, лигнина, пентозанов и золы.

К настоящему времени доказано, что лигнин в древесине ковалентно связан с полисахаридами в лигноуглеводные комплексы, в основном через гемицеллюлозы (рис. 1). Подробный структурный анализ позволил понять роль молекулярной структуры ксилана в типе образующихся лигнин-углеводных связей. В частности, показано, что ксилановые комплексы с лигнином различаются по степени замещения гидроксильных групп в ксилановом скелете, наличием ацетил- или 4-О-метилглюкуроновой кислоты. Высокозамещенный ксилан имел более низкую распространенность типов фенилгликозидной связи и бензильного эфира, чем низкозамещенный ксилан. Кроме того, наблюдались структурные различия в лигнинной части лигноуглеводного комплекса. На основании полученных результатов предполагается, что ацетилирование на ксилане регулирует тип и частоту лигноуглеводных связей [56]. Также из-за наличия прочно связанных лигноуглеводных комплексов лигнин невозможно окончательно очистить от сахаров, что приводит к ошибке оценки количества ацетатных групп в лигнине. К примеру, в препарате лигнина механического размола березы присутствовали значительные

количества ацетатных групп, однако анализ 2D HSQC ЯМР показал, что полимер лигнина ацетилирован незначительно и большая часть ацетатных групп присоединена к фрагментам ксилана. Тем не менее анализ путем дериватизации с последующим восстановительным расщеплением показал наличие незначительного ацетилирования γ -углерода боковой цепи лигнина (<3% как S-, так и G-звеньев) [57].

Препараты лигнина механического размола показывают наличие различных количеств связей бензильного эфира, γ -эфира и фенилгликозида в лигноуглеводных комплексах. В частности, указанные связи обнаружены в комплексах лигнина березы [58, 59]. Также отмечается высокое содержание структур типа глицеральдегид-2-арилового эфира и β -1 во фракциях водорастворимого лигнин-углеводного комплекса, полученных из древесины японского кедра и березы после выделения препаратов лигнина механического размола [60]. Считается, что структура типа глицеральдегид-2-арилового эфира и структура β -1 образуются в ходе реакции радикального связывания между радикалом мономера коричневого спирта и уже образовавшимся радикалом полимера лигнина в процессе биосинтеза. В препаратах лигнина механического размола структура β -1 является минорной (<5%) и обнаруживается крайне редко. По существующей гипотезе структура типа глицеральдегид-2-арилового эфира остается на конце полимера лигнина, а структура β -1 высвобождается в виде димера.

В последнее время структурную организацию макромолекул лигнина различных растений многие авторы стали представлять не в графическом виде, т.е. в виде схемы, где указаны все типы связей и функциональных групп, а в табличном виде (табл.), позволяющем указать наличие связей, которых в макромолекуле относительно малое количество [61]. В таких таблицах можно найти исчерпывающую информацию о структурной организации лигнина, количестве его связей и содержании функциональных групп, что позволяет наглядно представить степень сшивки макромолекул, а также перспективу дальнейшего использования лигнина. В частности, таблица показывает, что промышленные лигнины значительно отличаются по структуре от «нативных» лигнинов. Структурные превращения лигнинов при их выделении часто не позволяют вовлекать лигнин в последующую валоризацию. Использование таких данных должно развиваться, накапливая информацию по большому количеству разнообразных лигнинов. Таким образом, это может привести к появлению новых стратегий переработки конкретных лигнинов.

Способы выделения лигнина

В целом на структуру конечного препарата выделенного лигнина влияет не только его природное происхождение, но и способ выделения (рис. 5, табл.). Многие исследователи отмечают, что свойства конечных продуктов, получаемых из лигнина, зависят от его исходной структуры. Выделение лигнинов с определенными свойствами из биомассы лигноцеллюлозы является необходимым условием их валоризации. Извлечение растворимого и неконденсированного субстрата лигнина во время предварительной обработки растительного сырья может способствовать производству мономеров лигнина и быть использовано одновременно с другими стратегиями биопереработки. В настоящее время исследования ведутся в трех основных направлениях: максимальная делигнификация и эффективное удаление гемицеллюлозных фракций; выделение лигнина с заданными свойствами в промышленных целях для получения конечных продуктов; практическое и эффективное фракционирование лигнинов для улучшения экономической целесообразности их биопереработки [64].

Многие исследователи стараются подобрать новые способы делигнификации, которые оказывают наименьшее разрушающее влияние на структуры лигнина и вызывают наименьшие изменения его функционального состава. Главным образом данные усилия направлены на снижение конденсации лигнина. Модифицированный лигнин в основном получают при процессах промышленной переработки целлюлозы, например, сульфатный и сульфитный лигнин, где биомасса подвергается жесткой температурной, щелочной или кислотной обработке для улучшения извлечения целлюлозного продукта. В процессе кислосульфитной варки высокая температура реакции (120–160 °C) и применение SO_3^{2-} или HSO_3^- в кислой среде значительно разрушают структуру нативного лигнина. Сульфонатные группы (4–8%) в модифицированном лигнине могут улучшить растворимость в воде, однако они могут привести к отравлению катализатора на основе металла, что может ингибировать каталитическую конверсию лигнина с получением ароматических соединений.

Структурный анализ различных нативных и технических лигнинов (на 100 ФПЕ)

Фрагмент	Береза ЛМР [36]	Береза крафт [36]	Осина ЛМР [62]	Ель ЛМР [36]	Сосна ЛМР [62]	Сосна крафт [36]	Indulin AT [36]	Alcell [36]	Сосна ДЛ [63]	Стебли малины ДЛ [61]
β -O-4	66	2	52	45	42	3	7	8	18	55
β - β	11	3	8	4	4	5	4	3	7	11
β -5	2	2	2	9	10	3	4	3	3	4
OCH ₃	177	141	164	95	97	81	80	117	15	89
CO	12	9	16	21	20	11	12	35		
CO _{коньюг.}	9	5	13	14	17	7	7	19		
CO _{неконьюг.}	3	4	3	5	3	4	5	16		
COOR	4	20	13	5	6	21	16	19		
COOR _{алиф.}	3	18	8	4	4	20	15	15		
COOR _{коньюг.}	1	2	5	1	2	1	1	4		
OH	150	107	156	138	140	108	118	104		
OH _{алиф.}	129	27	134	107	107	34	51	32		
OH _{алиф. I}	73	23	72	68	67	23	32	18		
OH _{алиф. II}	56	3	62	39	40	11	19	14		
OH _{фен.}	20	80	22	31	33	74	67	72		
S/G	3.0	1.7	2.1					1.3		1.2
СК, %	16	65	11	38	43	82	65	33		

ЛМР – лигнин механического размола; ДЛ – диоксанлигнин; СК – степень конденсации.



Рис. 5. Современные методы выделения лигнина [65]

В настоящее время сульфатный способ переработки древесины (крафт-процесс) является доминирующим среди промышленных методов щелочной делигнификации древесины. Крафт-процесс заключается в предварительной обработке сырья (в виде древесной щепы) смесью воды, гидроксида натрия и сульфида натрия при высокой температуре. При 160–180 °C сероводородные и гидроксильные анионы разрывают β -O-4-связи лигнина при одновременном протекании процессов деполимеризации и конденсации с образованием новых C-C связей. Полученный сульфатный лигнин имеет меньшую молекулярную массу и повышенную растворимость в воде в результате снижения содержания связей β -O-4 и увеличения количества OH-групп, в то время как стабильные связи C-C в модифицированном лигнине затрудняют получение родственных ароматических соединений. В связи с этим представляется актуальной разработка альтернативного процесса делигнификации для получения модифицированного лигнина и его дальнейшей переработки. Например, лигнин механического размола, близкий к нативному, выделенный в лабораторных условиях, обладает более высоким содержанием β -O-4 и β - β -связей в сравнении с крафт-лигнином, что благоприятствует биоконверсии [64].

Химические свойства технических лигнинов зависят от метода их очистки и экстракции, а также от продолжительности обработки сырья. Процессы экстракции лигнина можно разделить на две группы, относящиеся к средам, в которых протекают реакции делигнификации: кислотные и основные.

Технический лигнин получают в основном из лигноцеллюлозной биомассы, поэтому его структура напрямую зависит от источника и способа переработки растительного сырья. Как только лигнин (нативный лигнин) покидает клеточную стенку (экстрагируется), его структура полностью меняется. В первую очередь от источника лигнина зависит соотношение мономерных звеньев лигнина. Можно наблюдать, что лигнины травянистых культур относительно богаты Н-единицами, а в структурах лигнинов голосеменных (хвойных) пород отсутствуют S-единицы. В покрытосеменных (лиственных) породах лигнин богат единицами G и S. Связь β -O-4 является доминирующим типом связи в лигнинах, однако ее сравнительное содержание следует порядку: травы > лиственные породы > хвойные породы. В природе существуют два диастереомера связи β -O-4 – эритро- и треоформа. Лигнин хвойных пород имеет примерно одинаковое количество обеих форм, а эритроформа преобладает в лигнине лиственных пород. Связь β -O-4 также является наиболее легко разрушаемой связью в лигнине при различных методах обработки. Несмотря на относительно меньшее количество связей β -O-4, лигнин хвойных пород в основном состоит из кониферилового спирта, сильно конденсирован и с большим количеством 5'-5, β - β и β -5 связей, перекрестных связей и ветвлений. Эти свойства делают хвойную древесину сложной для разложения и относительно более устойчивой к химической обработке. Свободные функциональные группы в каждом типе лигнина будут различаться в зависимости от типа связи, которую стремится расщепить каждый процесс. Например, жесткие кислые и щелочные условия приведут к разрыву связей C-O, соединяющих монолигнолы, а также расщеплению связи лигнин-углевод и сульфированию алифатической цепи лигнина [66].

Научно-исследовательская группа под руководством Габова [67] применила экологически чистый гидротропный процесс выделения лигнина из технической березовой щепы. Гидротропная обработка биомассы – это процесс, который проводят концентрированными водными растворами гидротропных агентов (*ацетат и бензолсульфонат натрия*) при повышенных температурах. Обработка приводит к некоторым изменениям структуры лигнинов – уменьшению содержания алифатических гидроксильных групп и увеличению содержания фенольных гидроксильных групп с изменением соотношения Н : G : S. Необходимо отметить, что модифицированные лигнины не имеют сильных различий. Кроме того, лигнины показали некоторое сходство с техническим органосольвентным лигнином Alcell. Такие лигнины потенциально представляют собой ценное сырье для дальнейшей химической и термической конверсии, либо для изготовления формованных изделий на основе лигнина.

В работе [68] охарактеризовали лигнин березы после нового пилотного процесса экстракции горячей водой под давлением. Березовая щепа (*Betula pendula L.*) экстрагировалась горячей водой для удаления гемицеллюлозы, затем щепа подвергалась дальнейшей варке с гидроксидом натрия в токе азота. Полученный черный щелок отделяли от волокон целлюлозы, концентрировали и определяли содержание сухого вещества. Структуру сравнивали с лигнином механического размола березы, полученным из той же древесной щепы, и различия заключались в увеличении содержания фенольных гидроксильных групп, карбоксильных групп, индекса полидисперсности, и в уменьшении содержания алифатических гидроксильных групп. В результате процесса происходит расщепление связей β -O-4 и конденсация структуры. Авторами сделан вывод, что лигнин, выделенный из этого процесса, оптимизированного для выделения углеводных фракций, имел относительно небольшое количество оставшихся традиционно встречающихся алкил-арилэфирных связей. Лигнин не содержит серы и имеет пропорционально большое количество фенольных гидроксильных групп, которые можно использовать для функционализации лигнина. Авторы утверждают, что конденсированный лигнин более подходит для использования его в полимерной форме, поскольку методы дегградации часто основаны на расщеплении связей алкил-арилового эфира. Таким образом, этот лигнин подходит для производства полимерных материалов.

Авторами [69] разработан модифицированный органосольвентный метод делигнификации древесины: это гибрид органосольвентной обработки этанолом и парового удара при различных условиях проведения процесса. Обнаружено, что в лигнинах, выделенных таким способом, преобладают характерные связи между звеньями лигнина, такие как β -O-4', β - β' и β -5', причем их количество варьируется в зависимости от условий обработки. Низкомолекулярные лигнины с практически неизменными характеристиками были получены путем

предложенной экстракции с максимальным содержанием этанола, которые потенциально пригодны для последующего получения свободных фенолов. Структуры β - β' и β -5' преобладали при более высоком содержании кислотного катализатора и длительном времени обработки. Более высокое содержание кислотного катализатора приводило к окислению и этоксилированию боковых цепей с сопутствующим постепенным исчезновением *l*-гидроксикоричного спирта и коричневого альдегида. Авторы отмечают, что полученный лигнин может быть использован как антиоксидант, углеродное волокно, сорбент для очистки воды.

Сравнительно недавно лигнин выделен с помощью бактериального окисления. Фракции лигнина с низкой молярной массой достигли более высокой степени полимеризации, чем фракции с высокой молярной массой, за счет большего количества фенольных ОН-групп, служащих реакционноспособными центрами окисления, а лучшая доступность лигнина, выделенного при помощи лакказы, возникла из-за более низкой степени конденсации лигнина. Исследование дает фундаментальное представление об окислении и полимеризации лигнина с помощью лакказы, и также представляет новую перспективу повышения ценности лигнина в продуктах из биоволокна за счет экологически чистой обработки – фракционирования растворителем и ферментативной обработки. Данное исследование показывает, что количество фенольных гидроксильных групп важно для валоризации лигнина [70].

Разные авторы ищут и применяют новые, необычные способы делигнификации древесины. Авторы [71] предложили метод быстрой и мягкой экстракции для получения лигнина путем нагревания в муравьиной кислоте с применением микроволнового излучения при 101 °С при атмосферном давлении. Результаты показали, что выход лигнина при микроволновом нагреве был намного выше, чем при нагревании в масляной ванне. Максимальная степень делигнификации (89.8%) была достигнута при времени СВЧ-нагрева 30 мин. При двукратном увеличении времени тепловой обработки (60 мин) степень делигнификации составила 66.1%. Анализ показал, что структура лигнина резко не изменилась, и он представляет собой смесь GS-типа с эфирной связью β -O-4' в качестве основной межзвенной связи. Также для биопереработки древесины применяют различные органические растворители. В органосольвентном процессе лигнин отделяют от биомассы с использованием доли органического растворителя (в основном этанола или метанола) в варочном растворе, при высоких температурах (100–250 °С) и давлении. Такие лигнины отличаются высокой чистотой, содержат незначительное количество углеводов и золы и благодаря своей растворимости в органических растворителях, являющейся одним из требований для применения в химии полимеров, имеют преимущество перед другими техническими лигнинами для применения в полимерах-биокompозитах [72, 73].

Было проведено исследование, где древесину подвергали автокаталитической предварительной обработке этанолом и водой с целью выяснения структурных преобразований березового лигнина после предварительной обработки. Результаты показали, что количество связей β -O-4 уменьшалось в следующем порядке: необработанный лигнин > ферментативный гидролизный лигнин, предварительно обработанный > автокатализированный этанолорганосольвентный лигнин. Гомолитическое расщепление связей β -O-4 приводило к увеличению количества свободных фенольных гидроксильных групп и карбоновых кислот в этанолорганосольвентном лигнине. α -этоксилирование было единственной модификацией автокатализируемой этанолорганосольвентной предварительной обработки. В этом исследовании показано, что, хотя произошло некоторое расщепление (β -O-4), модификация (α -этоксилирование) и трансформация, типичные структурные единицы лигнина в основном сохраняются в ферментативном лигнине, а также в предварительно обработанном лигнине, в предположении, что ядро структуры лигнина существенно не изменилось после заявленной предварительной обработки. В процессе ферментативной обработки был получен относительно чистый, неизменный и высококачественный лигнин с низкой молекулярной массой и высоким содержанием фенолов и карбоксильных групп, что делает его пригодным для дальнейшего использования в качестве исходного материала для разработки новых продуктов в химических и каталитических процессах [74]. Изучен и оптимизирован процесс экстракционного фракционирования древесины березы в среде этанола на целлюлозный продукт и этанол-лигнин. Установлена возможность получения энтеросорбентов из этаноллигнина березы, более эффективных, чем коммерческие энтеросорбенты на основе гидролизного лигнина [75]. Таким образом, несмотря на то, что делигнификация древесины в органических средах изучается несколько десятилетий, подобные исследования продолжают до сих пор и имеют определенную перспективу именно с точки зрения получения лигнинов с заданными характеристиками.

Одним из новых и относительно малоизученных процессов является делигнификация с применением ионных жидкостей. Использование ионной жидкости для предварительной обработки биомассы в последнее

время привлекло значительное внимание благодаря ее эффективности в снижении устойчивости биомассы к последующему ферментативному гидролизу. Такие лигнины характеризуются крайне малым количеством остаточных сахаров. Предварительная обработка ионными жидкостями вызывает структурные модификации лигнина. Методы экстракции с применением ионных жидкостей находятся в стадии активной разработки. В настоящее время нет точных схем превращения лигнинов под действием ионных жидкостей. Пилотные продукты для промышленных масштабов не анонсировались [76, 77].

Перспективы переработки лигнина

Проблемой переработки лигнинов в полезные продукты занимаются много лет. Одной из ранних суммирующих работ в данной области можно считать книгу [79]. Необходимо отметить, что лигнин стараются переработать, прежде всего, в мономерные продукты через деполимеризацию лигнина – например, в такие продукты, как феруловая кислота, гваякол, сиреневый альдегид, 4-гидроксibenзойная кислота и ванилин [80]. Ванилин получают путем щелочного окисления лигнина [81]. Сам ванилин возможно перерабатывать в термопасты с ароматической основой, которые состоят из сложных полиэфиров с хорошими термическими свойствами. Исходные вещества для синтеза бисфенола получали электрохимическим путем [82]. Сиреневый альдегид также получают из лигнина через каталитическое окисление [83]. Исследованы [84] процессы каталитического окисления лигнинов березовой древесины молекулярным кислородом. Изучено влияние катализатора, температуры и количества загруженного субстрата на выход сиреневого альдегида и ванилина. Достигнуты выходы ароматических альдегидов до 42% от массы лигнина, что близко к показателям нитробензольного окисления, которое является дорогим и экологически небезопасным.

Из мономеров лигнина получают ароматические аминокислоты путем ферментативного преобразования *транс-п*-гидроксикоричных кислот [85]. Среди них, например, β -аминокислоты, которые являются исходными веществами для получения биоактивных продуктов и фармацевтических ингредиентов благодаря их противоопухолевым свойствам. В качестве такого фермента используется (R)- β -селективная аминотуаза фенилаланина из *Taxus chinensis* (TchPAM). Сочетание деполимеризации лигнина на начальном этапе и последующего производства обеспечивает устойчивую концепцию создания таких продуктов на основе лигнина. Таким образом, авторами разработан и предложен процесс синтеза β -тирозина из монолигнольного компонента путем модификации биокатализатора, что является принципиально новым способом повышения ценности лигнина.

Попытки практического использования лигнина березы продолжаются уже длительное время. Технические черные щелока от сульфатной варки лиственных пород, содержащие лигнин, могут быть фракционированы по молекулярной массе с помощью керамических мембран. После подкисления и выделения фракций лигнина была установлена взаимосвязь между их структурой и свойствами [86]. В зависимости от структуры и свойств предложено использование технических сульфатных лигнинов в качестве сырья для таких продуктов, как углеродные волокна, клеи и полимеры на основе фенола.

В 1992 г. впервые были получены углеродные нити из лигнина древесины березы. Углеродное волокно было получено из лигнина парового взрыва. Лигнин был модифицирован для термического плавления при гидрогенолизе. Растворимую в хлороформе и нерастворимую в сероуглероде фракцию продуктов реакции нагревали при 300–350 °С с получением расплавленного вязкого материала. После нагревания нити охлаждали на воздухе, за это время нить приобрела свойство тугоплавкости, нити карбонизовали путем нагревания от комнатной температуры до 1000 °С в токе азота [87]. Позже сульфатный лигнин березы был использован для производства углеродного волокна [88]. Набирают популярность способы использования лигнина в наноразмерном виде. К примеру, наночастицы лигносульфоната изготавливают вымораживанием для использования в качестве исходного материала для последующей карбонизации. Далее карбонизованные лигнины можно использовать в первую очередь как адсорбенты. Авторы полагают, что такие возобновляемые продукты демонстрируют многообещающие свойства для использования в качестве добавок в адсорбентах, покрытиях, пигментах или в качестве наполнителей в полимерных композитах [89].

Разнообразие функциональных групп лигнина позволяет применять его в различных областях деятельности, включая производство полимерной пены, клеев, добавок в биоразлагаемые композиты, мембран и углеродных волокон, антиоксидантов, а также противомикробных агентов. Было доказано, что лигнин является хорошим поглотителем УФ-излучения и естественным солнцезащитным средством широкого спек-

тра действия благодаря содержанию функциональных групп, поглощающих УФ-излучение, таких как фенольные, кетоновые и другие хромофоры в полимерах лигнина. Использование лигнина в различных продуктах в качестве солнцезащитных добавок может в значительной степени способствовать высокотехнологичному применению лигнина. Поэтому применение лигнина в продуктах, таких как солнцезащитные средства, в последнее время привлекает все больше внимания [90].

Лигнины, полученные в ходе органосольвентного процесса, проявляют антимикробные свойства, которые в основном связаны с его фенольными гидроксильными группами. В последнее время разрабатываются способы использования лигнина для получения новых лекарственных средств. Лигнин также используют в биопластиках и биокомпозитах [72, 73], в качестве матрицы для переноса пестицидов [91, 92] и в кормовых добавках [93].

Все больше работ посвящается получению из лигнина ценных продуктов (рис. 6), которые получают через использование лигнинов с модифицированной структурой макромолекулы. Каталитическая переработка лигнина в функционализированные ароматические соединения привлекательна, но сложна. Многообещающим устойчивым подходом является фотокатализ: например, разработана стратегия использования фотокаталитической активности сульфида цинка-индия для расщепления связи β -O-4 в мягких условиях. Обнаружено, что данный катализатор лучше всего подходит для расщепления связи β -O-4 при облучении видимым светом благодаря своей подходящей структуре, обеспечивающей окислительно-восстановительную способность. Для этого использован ряд трехкомпонентных сульфидных фотокатализаторов $Zn_mIn_2S_{m+3}$. Процесс проводили при комнатной температуре, при облучении видимым светом от 4 до 20 ч. Установлено, что $Zn_4In_2S_7$ является эффективным фотокатализатором для селективного разрыва арил-эфирной β -O-4-связи в диоксанлигнине. Функциональные группы субстрата могли сохраняться в продуктах при разрыве связи β -O-4. При конверсии диоксансольвентного березового лигнина получен высокий выход функционализированных ароматических мономеров около 18.4% мас. [94]. Тем не менее фотокатализ не является широко используемым процессом во вторичной переработке лигнина.



Рис. 6. Применение лигнина и материалов на основе лигнина [78]

Мономерные, олигомерные и полиспиртовые продукты лигнина

Такие продукты являются одной из самых очевидных целей при переработке лигнина. Так, авторами [95] предлагается оптимизировать технологию получения целлюлозы, с целью более полного использования лигнина и конверсии его в потенциально ценные вещества, монофенольные соединения, в том числе

сиреневого альдегида, ванилина, *n*-гидроксibenзальдегида, ацетосирингона, ацетованилона, сиринговой и ванилиновой кислот. Такое исследование проведено с использованием соломы пшеницы в качестве сырья. Обнаружено, что структура лигнина, которая характеризуется составом мономеров, зависит от видовой принадлежности исходного сырья. Было обнаружено, что производные из звеньев S и G являются основными продуктами конверсии лигнина. Ванилин в качестве основного продукта получается при использовании лигнина, где преобладают звенья G. Так же получают такой мономер, как сиреневый альдегид.

В работе [96] предложен новый способ экологичного синтеза жидких полиолов на основе лигнина. Циклические карбонаты, такие как пропилен или этиленкарбонат (ЭК), представляют собой нетоксичные высококипящие соединения с хорошей растворяющей способностью для полифенолов, что позволяет проводить модификации при атмосферном давлении без добавления других растворителей. Органосольвентный лигнин реагировал с этиленкарбонатом в полиэтиленгликоле в качестве растворителя, что приводило к полному превращению фенольных ОН-групп в первичные алифатические ОН-группы. Эти ароматические полиолы получают в одну стадию без какой-либо очистки, что важно при организации производственных процессов. Полиолы с массовым содержанием лигнина до 30% имеют вязкость, подходящую для прямого производства пенополиуретанов. Этот метод имеет значительные преимущества перед оксипропилированием, наиболее распространенным методом получения полиолов на основе лигнина, поскольку он осуществляется при атмосферном давлении, без каких-либо токсичных химикатов, не требует очистки или последующей обработки и позволяет получать полиолы с регулируемыми свойствами. Также было изучено добавление лигнина в пенополиуретан [97]. Такие добавки делают либо в виде частиц наполнителя (путем прямого введения), либо в виде смешиваемого жидкого полиола, вводимого после химических модификаций (таких как оксиалкилирование, функционализация или деполимеризация). Тем не менее пока не представляется возможным сделать рентабельным подобное производство на основе лигнина.

Лигнин перерабатывают также в олигомеры, на основе которых в дальнейшем получают полезные продукты, в частности эпоксидные смолы. Ряд эпоксидных смол на основе лигнина получены реакцией эпихлоргидрина с олигомерами лигнина, полученными в результате частичной восстановительной деполимеризации лигнина. Смолы были смешаны с эпоксидным глицидиловым эфиром карданола, а затем отверждены метилтетрагидрофталевым ангидридом для образования высокоэффективных эпоксидных термореактивных материалов. Предел прочности при растяжении, изгибе и ударе отвержденного продукта был эквивалентен коммерческим термореактивным эпоксидным смолам на основе бисфенола А [98, 99].

Авторами [100] показана возможность получения изоэвгенола из лигноцеллюлозной биомассы. Далее изоэвгенол предлагается использовать в качестве исходного вещества для производства бисфенолов (бисизоэвгенол и гидрированный бисизоэвгенол), из которых, в свою очередь, синтезируют биополиэфиры. Таким образом, в последнее время выстраиваются целые цепочки превращения веществ при использовании лигнина в качестве исходного сырья, что, несомненно, повышает его ценность. Промышленный лигнин также подвергают гидроксипированию, что позволяет контролировать его молекулярную массу и количество гидроксильных групп, улучшая его реакционную способность и применимость для синтеза последующих потенциально полезных продуктов. Один из таких продуктов – полиуретан. Гидроксипирование приводит к снижению агрегации лигнина и повышает однородность таких материалов. [101]. Это не единичный пример получения полиуретанов на основе лигнина. В публикации [102] описан процесс, где гидролизный лигнин подвергали оксипропилированию для производства полиолов и применяли их для синтеза жестких пенополиуретанов. Полученные пенопласты были охарактеризованы в отношении плотности, морфологии, теплопроводности, термической стабильности и скорости тепловыделения.

В настоящее время, кроме возрождения интереса к лигнину с фундаментальной точки зрения, с целью понимания формирования древесины возникло целое направление, изучающее варьирование свойств лигнина на этапе его выделения из древесины. Более того, часть коммерчески ориентированных компаний практикуют создание новых продуктов из лигнина, под требования заказчика. Одна из таких компаний – шведская компания MetGen. Технология переработки лигнина METNIN™ позволяет мягко и недорого расщепить лигнин на определенные фракции. Фракции METNIN™ адаптированы к потребностям конечного пользователя и обладают химическими характеристиками, необходимыми для конечного применения [103]. Другой такой пример, по проекту LigniOx компания Fortum Bio2X взяла на себя обязательство разработать новые экологически безопасные суперпластификаторы для бетона на основе лигнина [104]. Новые пластификаторы бетона на биологической основе уже показали положительные результаты в лабораторных условиях. Все это

свидетельствует о необходимости пересмотра подхода к переработке древесины с позиций выделения целлюлозы с редкими попытками использования в дальнейшем лигнинной составляющей. Данный обзор показывает, что для создания ценных продуктов из лигнина необходимо сохранить его нативную структуру максимально. Исходя из этого, мы считаем необходимым пересмотреть подход к переработке древесины в рамках стратегии биорефининга. В первую очередь необходимо заботиться не о получении качественного целлюлозного полуфабриката, а о сохранении лигнина в малоизмененной форме, тем не менее сохраняя высокое качество целлюлозной составляющей в целях ее успешного использования.

Заключение

Проведенный обзор литературных данных показывает, что за время, прошедшее с первых исследований лигнина до настоящего времени, в структурах лигнинов было обнаружено множество органических веществ, находящих применение в различных областях человеческой деятельности, что делает лигнин и его производные ценным источником сырья для биопереработки. При этом современные методы исследования позволили относительно точно установить особенности структуры лигнинов различных пород древесины. Одним из таких методов является пиролитическая газовая хроматография с масс-детектированием и последующим подсчетом индивидуальных фрагментов лигнина (S : G : H). Однако, по мнению авторов, более перспективным является метод двумерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса в силу того, что при его использовании полимер не разрушается на фрагменты. Использование спектроскопии ЯМР, в том числе с предварительной дериватизацией образца, также эффективно и для определения функционального состава полимера. Уже сегодня активно предлагаются стратегии для применения лигнина в таких областях, как дорожное строительство (в качестве добавки к бетону) и химическая промышленность (как источник широкого круга фенольных соединений, связующих и клеев). В перспективе можно выделить такие направления, как фармакология, наноразмерные материалы на основе лигнина (углеводные пленки и трубки), сорбенты и биосорбенты. В настоящее время лигнин с определенными свойствами нашел коммерческий спрос, и деревообрабатывающей промышленности необходимо рассмотреть изменение стратегии выделения лигнина с заданными свойствами с целью его дальнейшей валоризации, отказавшись от взгляда на лигнин как на побочный продукт (отход) производства целлюлозы.

Список литературы

1. Paone E., Tabanelli T., Mauriello F. The rise of lignin biorefinery // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020. Vol. 24. Pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.11.004.
2. Xu E., Campanella O., Ye X., Jin Z., Liu D., BeMiller J. Advances in conversion of natural biopolymers: A reactive extrusion (REX)-enzyme-combined strategy for starch/protein-based food processing // *Trends in Food Science & Technology*. 2020. Vol. 99. Pp. 167–180. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.02.018.
3. Bidlack J.E., Dashek W.V. Plant cell walls // *Plant Cells and Their Organelles*. Hoboken: Wiley Blackwell, 2017. Pp. 209–238.
4. Vanholme R., De Meester B., Ralph J., Boerjan W. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism // *Current opinion in biotechnology*. 2019. Vol. 56. Pp. 230–239. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.018.
5. Rubin E.M. Genomics of cellulosic biofuels // *Nature*. 2008. Vol. 454. N7206. Pp. 841–845. DOI: 10.1038/nature07190.
6. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101. Pp. 177–184. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012.
7. FAOSTAT database: Food and Agriculture Organization of the United Nations 2016–2022 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>.
8. Феофилова Е.П., Мысякина И.С. Лигнин: химическое строение, биодegradация, практическое использование (обзор) // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2016. Т. 52. №6. С. 559–569. DOI: 10.7868/S0555109916060052.
9. Hu J., Zhang Q., Lee D.J. Kraft lignin biorefinery: A perspective // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 247. Pp. 1181–1183. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.169.
10. Ragauskas A.J., Beckham G.T., Biddy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M.F., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery // *Science*. 2014. Vol. 344. N6185. Article 1246843. DOI: 10.1126/science.1246843.
11. Banu J.R., Kavitha S., Kannah R.Y., Devi T.P., Gunasekaran M., Kim S.-H., Kumar G. A review on biopolymer production via lignin valorization // *Bioresource technology*. 2019. Article 121790. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
12. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Beckham G.T., Sels B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47. N3. Pp. 852–908. DOI: 10.1039/C7CS00566K.

13. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential // *Bioresource technology*. 2019. Vol. 271. Pp. 462–472. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.070.
14. Zhang C., Xu L.-H., Ma C.-Y., Wang H.-M., Zhao Y.-Y., Wu Y.-Y., Wen J.-L. Understanding the Structural Changes of Lignin Macromolecules from Balsa Wood at Different Growth Stages // *Front. Energy Res.* 2020. Vol. 8. Article 181. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00181.
15. Wang H.-M., Ma C.-Y., Li H.-Y., Chen T.-Y., Wen J.-L., Cao X.-F., Wang X.-L., Yuan T.-Q., Sun R.-C. Structural Variations of Lignin Macromolecules from Early Growth Stages of Poplar Cell Walls // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. N4. Pp. 1813–1822. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05845.
16. Lan W., Lu F., Regner M., Zhu Y., Rencoret J., Ralph S.A., Zakai U.I., Morree K., Boerjan W., Ralph J. Tricin, a flavonoid monomer in monocot lignification // *Plant Physiology*. 2015. Vol. 167. N4. Pp. 1284–1295. DOI: 10.1104/pp.114.253757.
17. del Río J.C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez Á.T., Ralph J., Gutiérrez A. Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2012. Vol. 60. N23. Pp. 5922–5935. DOI: 10.1021/jf301002n.
18. Lan W., Rencoret J., del Río J.C., Ralph J. Tricin in grass lignin: biosynthesis, characterization, and quantitation // *Lignin: Biosynthesis, Functions and Economic Significance*. Hauppauge: Nova Science Publisher, 2019. Pp. 51–78.
19. Eloy N.B., Voorend W., Lan W., de Lyra Soriano Saleme M., Cesarino I., Vanholme R., Smith R.A., Goeminne G., Pallidis A., Morreel K., Nicomedes J.Jr., Ralph J., Boerjan W. Silencing CHALCONE SYNTHASE in maize impedes the incorporation of tricetin into lignin and increases lignin content // *Plant Physiology*. 2017. Vol. 173. N2. Pp. 998–1016. DOI: 10.1104/pp.16.01108.
20. Lam P.Y., Tobimatsu Y., Takeda Y., Suzuki S., Yamamura M., Umezawa T., Lo C. Disrupting flavone synthase II alters lignin and improves biomass digestibility // *Plant Physiology*. 2017. Vol. 174. N2. Pp. 972–985. DOI: 10.1104/pp.16.01973.
21. del Río J.C., Rencoret J., Gutiérrez A., Kim H., Ralph J. Hydroxystilbenes are monomers in palm fruit endocarp lignins // *Plant physiology*. 2017. Vol. 174. N4. Pp. 2072–2082. DOI: 10.1104/pp.17.00362.
22. Rencoret J., Kim H., Evaristo A.B., Gutiérrez A., Ralph J., del Río J.C. Variability in lignin composition and structure in cell walls of different parts of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruit // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2018. Vol. 66. N1. Pp. 138–153. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b04638.
23. Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering // *Current opinion in biotechnology*. 2019. Vol. 56. Pp. 240–249. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
24. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // *Chemical reviews*. 2015. Vol. 115. N21. Pp. 11559–11624. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
25. Freudenberg K. Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohol: Lignin is duplicated by dehydrogenation of these alcohols; intermediates explain formation and structure // *Science*. 1965. Vol. 148. N3670. Pp. 595–600. DOI: 10.1126/science.148.3670.595.
26. Anderson E.M., Katahira R., Reed M., Resch M.G., Karp E.M., Beckham G.T., Román-Leshkov Yu. Reductive catalytic fractionation of corn stover lignin // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016. Vol. 4. N12. Pp. 6940–6950. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01858.
27. Huang J., Fu S., Gan L. *Lignin Chemistry and Applications*. Oxford: Elsevier, 2019. 276 p.
28. Gioia C., Lo Re G., Lawoko M., Berglund L. Tunable thermosetting epoxies based on fractionated and well-characterized lignins // *Journal of the American Chemical Society*. 2018. Vol. 140. N11. Pp. 4054–4061. DOI: 10.1021/jacs.7b13620.
29. Lu Y., Lu Y.-C., Hu H.-Q., Xie F.-J., Wey S.-Y., Fan X. Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic methods // *Journal of Spectroscopy*. 2017. Vol. 2017. Pp. 1–15. DOI: 10.1155/2017/8951658.
30. Jiang B., Zhang Yu, Guo T., Zhao H., Jin Y. Structural characterization of lignin and lignin-carbohydrate complex (LCC) from ginkgo shells (*Ginkgo biloba* L.) by comprehensive NMR spectroscopy // *Polymers*. 2018. Vol. 10. N7. P. 736. DOI: 10.3390/polym10070736.
31. Shi Z., Xu G., Deng J., Dong M., Murugadoss V., Liu C., Shao Q., Wu S., Guo Z. Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019. Vol. 12. N3. Pp. 235–243. DOI: 10.1080/17518253.2019.1627428.
32. Xu G., Shi Z., Zhao Y., Deng J., Dong M., Liu C., Murugadoss V., Mai X., Guo Z. Structural characterization of lignin and its carbohydrate complexes isolated from bamboo (*Dendrocalamus sinicus*) // *International journal of biological macromolecules*. 2019. Vol. 126. Pp. 376–384. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.234.
33. Ralph J., Lapierre C., Lu F.C., Marita J.M., Pilate G., Van Doorselaere J., Boerjan W., Jouanin L. NMR evidence for benzodioxane structures resulting from incorporation of 5-hydroxyconiferyl alcohol into lignins of O-methyltransferase-deficient poplars // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001. Vol. 49. N1. Pp. 86–91. DOI: 10.1021/jf001042+.
34. Zhang L., Gellerstedt G., Ralph J., Lu F. NMR studies on the occurrence of spirodienone structures in lignins // *Journal of wood chemistry and technology*. 2006. Vol. 26. N1. Pp. 65–79. DOI: 10.1080/02773810600580271.
35. Heitner C., Dimmel D.R., Schmidt J.A. *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 683 p.
36. Berlin A., Balakshin M. *Industrial lignins: analysis, properties, and applications // Bioenergy research: advances and applications*. Oxford: Elsevier, 2014. Pp. 315–336.

37. Lundquist K. On the occurrence of β -1 structures in lignins // Journal of wood chemistry and technology. 1987. Vol. 7. N2. Pp. 179–185. DOI: 10.1080/02773818708085260.
38. Ralph J., Landucci L.L. NMR of Lignins // Lignin and lignans: advances in chemistry. Boca Raton: CRC Press, 2011. Pp. 137–243.
39. Fițișău I.F., Peter F., Boeriu C.G. Structural analysis of lignins from different sources // International journal of chemical, molecular, nuclear, materials and metallurgical engineering. 2013. Vol. 7. N4. Pp. 167–172. DOI: 10.5281/zenodo.1331679.
40. Шестаков С.Л., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Ульяновский Н.В., Попова Ю.А. Совершенствование методики определения гидроксильных групп лигнина методом ЯМР-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2017. №2. С. 81–88. DOI: 10.14258/jcprm.2017021641.
41. Fukagawa N., Meshitsuka G., Ishizu A. A two-dimensional NMR study of birch milled wood lignin // Journal of wood chemistry and technology. 1991. Vol. 11. N3. Pp. 373–396. DOI: 10.1080/02773819108050280.
42. Santos R.B., Capanema E.A., Balakshin M.Yu., Chang H.-M., Jameel H. Lignin structural variation in hardwood species // Journal of agricultural and food chemistry. 2012. Vol. 60. N19. Pp. 4923–4930. DOI: 10.1021/jf301276a.
43. Shuai L., Sitison J., Sadula S., Ding J., Thies M.C., Saha B. Selective C-C bond cleavage of methylene-linked lignin models and kraft lignin // ACS Catalysis. 2018. Vol. 8. N7. Pp. 6507–6512. DOI: 10.1021/acscatal.8b00200.
44. Anderson E.M., Stone M.L., Katahira R., Reed M., Muchero W., Ramirez K.J., Beckham G.T., Román-Leshkov Yu. Differences in S/G ratio in natural poplar variants do not predict catalytic depolymerization monomer yields // Nature communications. 2019. Vol. 10. N1. Pp. 1–10. DOI: 10.1038/s41467-019-09986-1.
45. Balakshin M., Capanema E. On the quantification of lignin hydroxyl groups with ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2015. Vol. 35. N3. Pp. 220–237. DOI: 10.1080/02773813.2014.928328.
46. Crestini C., Argyropoulos D.S. Structural Analysis of Wheat Straw Lignin by Quantitative ^{31}P and 2D NMR Spectroscopy. The Occurrence of Ester Bonds and α -O-4 Substructures // J. Agric. Food Chem. 1997. Vol. 45. N4. Pp. 1212–1219. DOI: 10.1021/JF960568K.
47. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
48. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // Chemical reviews. 2010. Vol. 110. N6. Pp. 3552–3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
49. Aarum I., Devle H., Ekeberg D., Horn S.J., Stenstrøm Y. The effect of flash pyrolysis temperature on compositional variability of pyrolyzates from birch lignin // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 127. Pp. 211–222. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.08.003.
50. Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Gorbova N.S., Kosyakov D.S. Study of Lignin by Atmospheric Pressure Photoionization Orbitrap Mass Spectrometry: Effect of Spectral Resolution // Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76. N14. Pp. 1610–1617. DOI: 10.1134/S1061934821140082.
51. Forss K.G., Fremer K.E. Spruce and birch wood lignins: A comparison // Cellulose chemistry and technology. 2006. Vol. 40. N9–10. Pp. 739–748.
52. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Karmanova Y.A. Evaluation of the scaling parameters of lignin macromolecules // Russian Chemical Bulletin. 2014. Vol. 63. N9. Pp. 2036–2039. DOI: 10.1007/s11172-014-0696-2.
53. Karmanov A.P., Belyaev V.Yu., Marchenko T.A., Kocheva L.S., Monakov Yu.B. Topological structure of natural birch lignin // Polymer science. Series A. 2002. Vol. 44. N2. Pp. 129–133.
54. Belyy V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood // International journal of biological macromolecules. 2019. Vol. 128. Pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.095.
55. Lachowicz H., Wróblewska H., Sajdak M., Komorowicz M., Wojtan R. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type // Cellulose. 2019. Vol. 26. N5. Pp. 3047–3067. DOI: 10.1007/s10570-019-02306-2.
56. Giummarella N., Lawoko M. Structural basis for the formation and regulation of lignin-xylan bonds in birch // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016. Vol. 4. N10. Pp. 5319–5326. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00911.
57. Rencoret J., del Río J.C., Gutiérrez A., Martínez A.T., Li S., Parkàs J., Lundquist K. Origin of the acetylated structures present in white birch (*Betula pendula* Roth) milled wood lignin // Wood science and technology. 2012. Vol. 46. N1. Pp. 459–471. DOI: 10.1007/s00226-011-0417-z.
58. Capanema E.A., Balakshin M., Gracz H., Chang H.-M., Jameel H. Quantitative analysis of lignin-carbohydrate linkages in pine and birch lignin-carbohydrate complex preparations by a combination of ^{13}C and HSQC NMR techniques // 16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry – Proceedings. Tianjin, 2011. Vol. 1. P. 47.
59. Balakshin M., Capanema E.A., Gracz H., Chang H.-M., Jameel H. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy // Planta. 2011. Vol. 233. N6. Pp. 1097–1110. DOI: 10.1007/s00425-011-1359-2.
60. Aimi H., Matsumoto Y., Meshitsuka G. Lignin fragments rich in detached side-chain structures found in water-soluble LCC // Journal of Wood Science. 2005. Vol. 51. N3. Pp. 252–255. DOI: 10.1007/s10086-004-0651-1.
61. Popova Y.A., Shestakov S.L., Belesov A.V., Pikovskoi I.I., Kozhevnikov A.Yu. Comprehensive analysis of the chemical structure of lignin from raspberry stalks (*Rubus idaeus* L.) // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 164. Pp. 3814–3822. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.240.

62. Balakshin M.Y., Capanema E.A., Sulaeva I., Schlee P., Huang Z., Feng M., Borghei M., Rojas O.J., Potthast A., Rosenau T. New opportunities in the valorization of technical lignins // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14. N4. Pp. 1016–1036. DOI: 10.1002/cssc.202002553.
63. Faleva A.V., Kozhevnikov A.Yu., Pokryshkin S.A., Falev D.I., Shestakov S.L., Popova Y.A. Structural characteristics of different softwood lignins according to 1D and 2D NMR spectroscopy // *Journal of wood chemistry and technology*. 2020. Vol. 40. N3. Pp. 178–189. DOI: 10.1080/02773813.2020.1722702.
64. Cao Y., Chen S., Zhang S., Ok Y.S., Matsagar B.M., Wu K.C.-W., Tsang D. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: Lignin biorefinery // *Bioresource technology*. 2019. Vol. 291. Article 121878. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121878.
65. Erdocia X., Ramos F.H., Morales A., Izaguirre N., de Hoyos-Martinez P.L., Labidi J. Lignin extraction and isolation methods // *Lignin-Based Materials for Biomedical Applications*. Oxford: Elsevier, 2021. Pp. 61–105. DOI: 10.1016/B978-0-12-820303-3.00004-7.
66. Gil-Chávez G.J., Gurikov P., Hu X., Meyer R., Reynolds W., Smirnova I. Application of novel and technical lignins in food and pharmaceutical industries: Structure-function relationship and current challenges // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. Vol. 11. N6. Pp. 2387–2403. DOI: 10.1007/s13399-019-00458-6.
67. Gabov K., Gosselink R.J.A., Smeds A.I., Fardim P. Characterization of lignin extracted from birch wood by a modified hydrotropic process // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014. Vol. 62. N44. Pp. 10759–10767. DOI: 10.1021/jf5037728.
68. Lagerquist L., Pranovich A.V., Smeds A.I., von Schoultz S., Vähäsalo L., Rahkila J., Kilpeläinen I., Tamminen T., Willför S.M., Eklund P.C. Structural characterization of birch lignin isolated from a pressurized hot water extraction and mild alkali pulped biorefinery process // *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 111. Pp. 306–316. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.040.
69. Paulsen Thoresen P., Lange H., Crestini C., Rova U., Matsakas L., Christakopoulos P. Characterization of Organosolv Birch Lignins: Toward Application-Specific Lignin Production // *ACS omega*. 2021. Vol. 6. N6. Pp. 4374–4385. DOI: 10.1021/acsomega.0c05719.
70. Wang L., Tan L., Hu L., Wang X., Koppolu R., Tirri T., van Bochove B., Ihalainen P., Seelenmary Sobhanadhas L.S., Seppälä J.V., Willför S., Toivakka M., Xu C. On Laccase-Catalyzed Polymerization of Biorefinery Lignin Fractions and Alignment of Lignin Nanoparticles on the Nanocellulose Surface via One-Pot Water-Phase Synthesis // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. Vol. 9. N26. Pp. 8770–8782. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c01576.
71. Zhou S., Liu L., Wang B., Xu F., Sun R.-C. Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formic acid: Structural characterization and antioxidant activity study // *Process biochemistry*. 2012. Vol. 47. N12. Pp. 1799–1806. DOI: 10.1016/j.procbio.2012.06.006.
72. Dick T.A., Couve J., Gimello O.C., Mas A., Robin J.-J. Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly (L-lactide) composites // *Polymer*. 2017. Vol. 118. Pp. 280–296. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.04.036.
73. Dörrstein J., Scholz R., Schwarz D., Schieder D., Sieber V., Walther F., Zollfrank C. Effects of high-lignin-loading on thermal, mechanical, and morphological properties of bioplastic composites // *Compos. Struct.* 2018. Vol. 189. Pp. 349–356. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.12.003.
74. Wen J.L., Xue B.-L., Sun S.-L., Sun R.-C. Quantitative structural characterization and thermal properties of birch lignins after auto-catalyzed organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2013. Vol. 88. N9. Pp. 1663–1671. DOI: 10.1002/jctb.4017.
75. Anugwom I., Eta V., Virtanen P., Mäki-Arvela P., Hedenström M., Hummel M., Sixta H., Mikkola J.-P. Switchable ionic liquids as delignification solvents for lignocellulosic materials // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7. N4. Pp. 1170–1176. DOI: 10.1002/cssc.201300773.
76. Wen J.L., Sun S.-L., Xue B.-L., Sun R.-C. Quantitative structures and thermal properties of birch lignins after ionic liquid pretreatment // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2013. Vol. 61. N3. Pp. 635–645. DOI: 10.1021/jf3051939.
77. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y., Ivanov I.P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // *Biomass Conv. and Bioref.* 2022. Pp. 1–15. DOI: 10.1007/s13399-022-02498-x.
78. Jędrzejczak P., Collins M.N., Jesionowski T., Kłapiszewski Ł. The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – a comprehensive review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 187. Pp. 624–650. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125.
79. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1972. 216 с.
80. Zhou N., de Wasse Thilakarathna W.P., He Q.S., Vasantha Rupasinghe H.P. A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects // *Front. Energy Res.* 2022. Vol. 9. Article 758744. DOI: 10.3389/fenrg.2021.758744.
81. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical // *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2016. Vol. 4. N1. Pp. 35–46. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01344.
82. Harvey B.G., Guenther A.J., Meylemans H.A., Haines S.R.L., Lamison K.R., Groshens T.J., Cambrea L.R., Davisa M.C., Lai W.W. Renewable thermosetting resins and thermoplastics from vanillin // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17. N2. Pp. 1249–1258. DOI: 10.1039/C4GC01825G.

83. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // *International journal of molecular sciences*. 2017. Vol. 18. N11. Pp. 2421. DOI: 10.3390/ijms18112421.
84. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Каталитическое окисление березовой древесины (*Betula pendula* Roth.) кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // *Химия растительного сырья*. 2003. №2. С. 9–13.
85. Peng F., Habibu A., Delavault A., Engel U., Rudat J. Computational-Designed Enzyme for β -Tyrosine Production in Lignin Valorization // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. N11. Pp. 1310. DOI: 10.3390/catal11111310.
86. Brodin I., Sjöholm E., Gellerstedt G. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration // *Holzforschung*. 2009. Vol. 63. N3. Pp. 290–297. DOI: 10.1515/HF.2009.049.
87. Sudo K., Shimizu K. A new carbon fiber from lignin // *Journal of applied polymer science*. 1992. Vol. 44. N1. Pp. 127–134. DOI: 10.1002/app.1992.070440113.
88. Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production // *Holzforschung*. 2012. Vol. 66. N2. Pp. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.
89. Seto C., Chang B.P., Tzoganakis C., Mekonnen T.H. Lignin derived nano-biocarbon and its deposition on polyurethane foam for wastewater dye adsorption // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 185. Pp. 629–643. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.185.
90. Lin M., Yang L., Zhang H., Xia Y. Revealing the structure-activity relationship between lignin and anti-UV radiation // *Industrial Crops and Products*. 2021. Vol. 174. Article 114212. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114212.
91. Patent 8226963B2 (US). Feed-through lignin-pesticide compositions / K.W. Yang, D.L. Murphy, C.S. White, M.N. Parfenova, J.D. McDaniel, J. Ko. – 2012.
92. Wilkins R.M. Lignins as formulating agents for controlled release in agriculture // *Polym. Int.* 1983. Vol. 15. N4. Pp. 177–178. DOI: 10.1002/pi.4980150407.
93. Corey A., Wamsley K.G.S., Winowski T.S., Moritz J.S. Effects of calcium lignosulfonate, mixer-added fat, and feed form on feed manufacture and broiler performance // *J. Appl. Poult. Res.* 2014. Vol. 23. N3. Pp. 418–428. DOI: 10.3382/japr.2013-00916.
94. Lin J., Wu X., Xie S., Chen L., Zhang Q., Deng W., Wang Y. Visible-Light-Driven Cleavage of C-O Linkage for Lignin Valorization to Functionalized Aromatics // *ChemSusChem*. 2019. Vol. 12. N22. Pp. 5023–5031. DOI: 10.1002/cssc.201902355.
95. Yu B., Fan G., Zhao S., Lu Y., He Q., Cheng Q., Yan J., Chai B., Song G. Simultaneous isolation of cellulose and lignin from wheat straw and catalytic conversion to valuable chemical products // *Applied Biological Chemistry*. 2021. Vol. 64. N1. Pp. 1–13. DOI: 10.1186/s13765-020-00579-x.
96. Duval A., Vidal D., Sarbu A., Rene W., Avérous L. Scalable single-step synthesis of lignin-based liquid polyols with ethylene carbonate for polyurethane foams // *Materials Today Chemistry*. 2022. Vol. 24. Article 100793. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.100793.
97. Haridevan H., Evans D.A.C., Ragauskas A.J., Martin D.J., Annamalai P.K. Valorisation of technical lignin in rigid polyurethane foam: a critical evaluation on trends, guidelines and future perspectives // *Green Chemistry*. 2021. Vol. 23. N22. Pp. 8725–8753. DOI: 10.1039/D1GC02744A.
98. Liu G., Jin C., Huo S., Kong Z., Chu F. Preparation and properties of novel bio-based epoxy resin thermosets from lignin oligomers and cardanol // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 193. Pp. 1400–1408. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.203.
99. Van de Velde N., Javornik S., Sever T., Štular D., Šobak M., Štirn Ž., Likožar B., Jerman I. Bio-Based Epoxy Adhesives with Lignin-Based Aromatic Monophenols Replacing Bisphenol A // *Polymers*. 2021. Vol. 13. N22. Pp. 3879. DOI: 10.3390/polym13223879.
100. Hanson K.G., Lin C.H., Abu-Omar M.M. Preparation and properties of renewable polyesters based on lignin-derived bisphenol // *Polymer*. 2021. Vol. 233. Article 124202. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124202.
101. Jin H., Jia W., Sheng X., Niu M., Shi H. Hydroxylation of Lignin and Its Application in Synthesis of Polyurethane // *China Pulp & Paper*. 2021. Vol. 40. N10. Pp. 108–119. DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.10.016.
102. Pinto J.A., Fernandes I.P., Pinto V.D., Gomes E., Oliveira C.F., Pinto P.C.R., Mesquita L., Piloto P., Rodrigues A.E., Barreiro M.F. Valorization of Lignin Side-Streams into Polyols and Rigid Polyurethane Foams – A Contribution to the Pulp and Paper Industry Biorefinery // *Energies*. 2021. Vol. 14. N13. P. 3825. DOI: 10.3390/en14133825
103. Lignin Products – Metgen [Электронный ресурс]. URL: <https://www.metgen.com/lignin-products>.
104. LigniOx [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fortum.com/media/2020/06/fortum-bio2x-and-ligniox-consortium-aim-commercialize-concrete-superplasticizers-based-lignin>.

Поступила в редакцию 27 июля 2022 г.

После переработки 25 ноября 2022 г.

Принята к публикации 28 ноября 2022 г.

Для цитирования: Кожевников А.Ю., Шестаков С.Л., Сыпалова Ю.А. Вопросы структурной организации лигнина и перспективы его переработки // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 5–26. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211737.

*Kozhevnikov A.Yu.**, *Shestakov S.L.*, *Sypalova Yu.A.* ISSUES OF THE STRUCTURAL ORGANIZATION OF LIGNIN AND PROSPECTS FOR ITS PROCESSING

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: akozhevnikov@mail.ru

In this article, we represented the review of literature data about the study of lignin as one of the most abundant biopolymers. The review is based on the articles published in the most quoted world publishing. It is noted that already nowadays the lignin is considered as a powerful renewable source of valuable organic raw materials, also it's pointed that potential possibilities of lignin valorization are much wider than those are used in present times. The special attention is paid to the structure and molecular organization of birch lignin, which wood is actively utilized in chemical industry, meanwhile the hardwood lignins are less studied in literature than softwood lignins. The authors touched the most basic methods of research of such complex and irregular polymer as lignin, methods' advantages, disadvantages and perspectives are analyzed. It is noted that nowadays the most effective methods of lignin structure units study are pyrolysis gas chromatography and nuclear magnetic resonance. The article describes various ways of lignins isolation from the wood, and influence of the isolation way on the structure of isolated substance. Also, the structural features of birch lignin and its differences from other species are shown.

Keywords: Biopolymers, lignin, birch, biorefining, nuclear magnetic resonance.

References

1. Paone E., Tabanelli T., Mauriello F. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, vol. 24, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.11.004.
2. Xu E., Campanella O., Ye X., Jin Z., Liu D., BeMiller J. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, vol. 99, pp. 167–180. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.02.018.
3. Bidlack J.E., Dashek W.V. *Plant Cells and Their Organelles*. Hoboken: Wiley Blackwell, 2017, pp. 209–238.
4. Vanholme R., De Meester B., Ralph J., Boerjan W. *Current opinion in biotechnology*, 2019, vol. 56, pp. 230–239. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.018.
5. Rubin E.M. *Nature*, 2008, vol. 454, no. 7206, pp. 841–845. DOI: 10.1038/nature07190.
6. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 177–184. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012.
7. FAOSTAT database: Food and Agriculture Organization of the United Nations 2016–2022. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>.
8. Feofilova Ye.P., Mysyakina I.S. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 559–569. DOI: 10.7868/S0555109916060052. (in Russ.).
9. Hu J., Zhang Q., Lee D.J. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 247, pp. 1181–1183. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.169.
10. Ragauskas A.J., Beckham G.T., Biddy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M.F., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E. *Science*, 2014, vol. 344, no. 6185, article 1246843. DOI: 10.1126/science.1246843.
11. Banu J.R., Kavitha S., Kannah R.Y., Devi T.P., Gunasekaran M., Kim S.-H., Kumar G. *Bioresource technology*, 2019, article 121790. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
12. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Beckham G.T., Sels B.F. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, no. 3, pp. 852–908. DOI: 10.1039/C7CS00566K.
13. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. *Bioresource technology*, 2019, vol. 271, pp. 462–472. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.070.
14. Zhang C., Xu L.-H., Ma C.-Y., Wang H.-M., Zhao Y.-Y., Wu Y.-Y., Wen J.-L. *Front. Energy Res.*, 2020, vol. 8, article 181. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00181.
15. Wang H.-M., Ma C.-Y., Li H.-Y., Chen T.-Y., Wen J.-L., Cao X.-F., Wang X.-L., Yuan T.-Q., Sun R.-C. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, no. 4, pp. 1813–1822. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05845.
16. Lan W., Lu F., Regner M., Zhu Y., Rencoret J., Ralph S.A., Zakai U.I., Morree K., Boerjan W., Ralph J. *Plant Physiology*, 2015, vol. 167, no. 4, pp. 1284–1295. DOI: 10.1104/pp.114.253757.
17. del Río J.C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez Á.T., Ralph J., Gutiérrez A. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, vol. 60, no. 23, pp. 5922–5935. DOI: 10.1021/jf301002n.
18. Lan W., Rencoret J., del Río J.C., Ralph J. *Lignin: Biosynthesis, Functions and Economic Significance*. Hauppauge: Nova Science Publisher, 2019, pp. 51–78.
19. Eloy N.B., Voorend W., Lan W., de Lyra Soriano Saleme M., Cesarino I., Vanholme R., Smith R.A., Goeminne G., Pallidis A., Morree K., Nicomedes J.Jr., Ralph J., Boerjan W. *Plant Physiology*, 2017, vol. 173, no. 2, pp. 998–1016. DOI: 10.1104/pp.16.01108.
20. Lam P.Y., Tobimatsu Y., Takeda Y., Suzuki S., Yamamura M., Umezawa T., Lo C. *Plant Physiology*, 2017, vol. 174, no. 2, pp. 972–985. DOI: 10.1104/pp.16.01973.
21. del Río J.C., Rencoret J., Gutiérrez A., Kim H., Ralph J. *Plant physiology*, 2017, vol. 174, no. 4, pp. 2072–2082. DOI: 10.1104/pp.17.00362.
22. Rencoret J., Kim H., Evaristo A.B., Gutiérrez A., Ralph J., del Río J.C. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2018, vol. 66, no. 1, pp. 138–153. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b04638.

* Corresponding author.

23. Ralph J., Lapiere C., Boerjan W. *Current opinion in biotechnology*, 2019, vol. 56, pp. 240–249. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
24. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. *Chemical reviews*, 2015, vol. 115, no. 21, pp. 11559–11624. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
25. Freudenberg K. *Science*, 1965, vol. 148, no. 3670, pp. 595–600. DOI: 10.1126/science.148.3670.595.
26. Anderson E.M., Katahira R., Reed M., Resch M.G., Karp E.M., Beckham G.T., Román-Leshkov Yu. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, no. 12, pp. 6940–6950. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01858.
27. Huang J., Fu S., Gan L. *Lignin Chemistry and Applications*. Oxford: Elsevier, 2019, 276 p.
28. Gioia C., Lo Re G., Lawoko M., Berglund L. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, vol. 140, no. 11, pp. 4054–4061. DOI: 10.1021/jacs.7b13620.
29. Lu Y., Lu Y.-C., Hu H.-Q., Xie F.-J., Wey S.-Y., Fan X. *Journal of Spectroscopy*, 2017, vol. 2017, pp. 1–15. DOI: 10.1155/2017/8951658.
30. Jiang B., Zhang Yu, Guo T., Zhao H., Jin Y. *Polymers*, 2018, vol. 10, no. 7, p. 736. DOI: 10.3390/polym10070736.
31. Shi Z., Xu G., Deng J., Dong M., Murugadoss V., Liu C., Shao Q., Wu S., Guo Z. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2019, vol. 12, no. 3, pp. 235–243. DOI: 10.1080/17518253.2019.1627428.
32. Xu G., Shi Z., Zhao Y., Deng J., Dong M., Liu C., Murugadoss V., Mai X., Guo Z. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 126, pp. 376–384. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.234.
33. Ralph J., Lapiere C., Lu F.C., Marita J.M., Pilate G., Van Doorselaere J., Boerjan W., Jouanin L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, vol. 49, no. 1, pp. 86–91. DOI: 10.1021/jf001042+.
34. Zhang L., Gellerstedt G., Ralph J., Lu F. *Journal of wood chemistry and technology*, 2006, vol. 26, no. 1, pp. 65–79. DOI: 10.1080/02773810600580271.
35. Heitner C., Dimmel D.R., Schmidt J.A. *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 683 p.
36. Berlin A., Balakshin M. *Bioenergy research: advances and applications*. Oxford: Elsevier, 2014, pp. 315–336.
37. Lundquist K. *Journal of wood chemistry and technology*, 1987, vol. 7, no. 2, pp. 179–185. DOI: 10.1080/02773818708085260.
38. Ralph J., Landucci L.L. *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2011, pp. 137–243.
39. Fițișău I.F., Peter F., Boeriu C.G. *International journal of chemical, molecular, nuclear, materials and metallurgical engineering*, 2013, vol. 7, no. 4, pp. 167–172. DOI: 10.5281/zenodo.1331679.
40. Shestakov S.L., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu., Ulyanovsky N.V., Popova Yu.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2017, no. 2, pp. 81–88. DOI: 10.14258/jcprm.2017021641. (in Russ.).
41. Fukagawa N., Meshitsuka G., Ishizu A. *Journal of wood chemistry and technology*, 1991, vol. 11, no. 3, pp. 373–396. DOI: 10.1080/02773819108050280.
42. Santos R.B., Capanema E.A., Balakshin M.Yu., Chang H.-M., Jameel H. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, vol. 60, no. 19, pp. 4923–4930. DOI: 10.1021/jf301276a.
43. Shuai L., Sitison J., Sadula S., Ding J., Thies M.C., Saha B. *ACS Catalysis*, 2018, vol. 8, no. 7, pp. 6507–6512. DOI: 10.1021/acscatal.8b00200.
44. Anderson E.M., Stone M.L., Katahira R., Reed M., Muchero W., Ramirez K.J., Beckham G.T., Román-Leshkov Yu. *Nature communications*, 2019, vol. 10, no. 1, pp. 1–10. DOI: 10.1038/s41467-019-09986-1.
45. Balakshin M., Capanema E. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2015, vol. 35, no. 3, pp. 220–237. DOI: 10.1080/02773813.2014.928328.
46. Crestini C., Argyropoulos D.S. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 4, pp. 1212–1219. DOI: 10.1021/JF960568K.
47. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov yego pererabotki*. [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of their processing]. Moscow, 2000, 408 p. (in Russ.).
48. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. *Chemical reviews*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
49. Aarum I., Devle H., Ekeberg D., Horn S.J., Stenstrøm Y. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, vol. 127, pp. 211–222. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.08.003.
50. Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Gorbova N.S., Kosyakov D.S. *Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 76, no. 14, pp. 1610–1617. DOI: 10.1134/S1061934821140082.
51. Forss K.G., Fremer K.E. *Cellulose chemistry and technology*, 2006, vol. 40, no. 9–10, pp. 739–748.
52. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Karmanova Y.A. *Russian Chemical Bulletin*, 2014, vol. 63, no. 9, pp. 2036–2039. DOI: 10.1007/s11172-014-0696-2.
53. Karmanov A.P., Belyaev V.Yu., Marchenko T.A., Kocheva L.S., Monakov Yu.B. *Polymer science. Series A*, 2002, vol. 44, no. 2, pp. 129–133.
54. Belyy V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 128, pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.095.
55. Lachowicz H., Wróblewska H., Sajdak M., Komorowicz M., Wojtan R. *Cellulose*, 2019, vol. 26, no. 5, pp. 3047–3067. DOI: 10.1007/s10570-019-02306-2.
56. Giummarella N., Lawoko M. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, no. 10, pp. 5319–5326. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00911.
57. Rencoret J., del Río J.C., Gutiérrez A., Martínez A.T., Li S., Parkàs J., Lundquist K. *Wood science and technology*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 459–471. DOI: 10.1007/s00226-011-0417-z.

58. Capanema E.A., Balakshin M., Gracz H., Chang H.-M., Jameel H. *16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry – Proceedings*. Tianjin, 2011, vol. 1, p. 47.
59. Balakshin M., Capanema E.A., Gracz H., Chang H.-M., Jameel H. *Planta*, 2011, vol. 233, no. 6, pp. 1097–1110. DOI: 10.1007/s00425-011-1359-2.
60. Aimi H., Matsumoto Y., Meshitsuka G. *Journal of Wood Science*, 2005, vol. 51, no. 3, pp. 252–255. DOI: 10.1007/s10086-004-0651-1.
61. Popova Y.A., Shestakov S.L., Belesov A.V., Pikovskoi I.I., Kozhevnikov A.Yu. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164, pp. 3814–3822. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.240.
62. Balakshin M.Y., Capanema E.A., Sulaeva I., Schlee P., Huang Z., Feng M., Borghei M., Rojas O.J., Potthast A., Rosenau T. *ChemSusChem*, 2021, vol. 14, no. 4, pp. 1016–1036. DOI: 10.1002/cssc.202002553.
63. Faleva A.V., Kozhevnikov A.Yu., Pokryshkin S.A., Falev D.I., Shestakov S.L., Popova Y.A. *Journal of wood chemistry and technology*, 2020, vol. 40, no. 3, pp. 178–189. DOI: 10.1080/02773813.2020.1722702.
64. Cao Y., Chen S., Zhang S., Ok Y.S., Matsagar B.M., Wu K.C.-W., Tsang D. *Bioresource technology*, 2019, vol. 291, article 121878. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121878.
65. Erdocia X., Ramos F.H., Morales A., Izaguirre N., de Hoyos-Martinez P.L., Labidi J. *Lignin-Based Materials for Biomedical Applications*. Oxford: Elsevier, 2021, pp. 61–105. DOI: 10.1016/B978-0-12-820303-3.00004-7.
66. Gil-Chávez G.J., Gurikov P., Hu X., Meyer R., Reynolds W., Smirnova I. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 2387–2403. DOI: 10.1007/s13399-019-00458-6.
67. Gabov K., Gosselink R.J.A., Smeds A.I., Fardim P. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2014, vol. 62, no. 44, pp. 10759–10767. DOI: 10.1021/jf5037728.
68. Lagerquist L., Pranovich A.V., Smeds A.I., von Schoultz S., Vähäsalo L., Rahkila J., Kilpeläinen I., Tamminen T., Willför S.M., Eklund P.C. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 111, pp. 306–316. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.040.
69. Paulsen Thoresen P., Lange H., Crestini C., Rova U., Matsakas L., Christakopoulos P. *ACS omega*, 2021, vol. 6, no. 6, pp. 4374–4385. DOI: 10.1021/acsomega.0c05719.
70. Wang L., Tan L., Hu L., Wang X., Koppolu R., Tirri T., van Bochove B., Ihalainen P., Seleenmary Sobhanadhas L.S., Seppälä J.V., Willför S., Toivakka M., Xu C. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, vol. 9, no. 26, pp. 8770–8782. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c01576.
71. Zhou S., Liu L., Wang B., Xu F., Sun R.-C. *Process biochemistry*, 2012, vol. 47, no. 12, pp. 1799–1806. DOI: 10.1016/j.procbio.2012.06.006.
72. Dick T.A., Couve J., Gimello O.C., Mas A., Robin J.-J. *Polymer*, 2017, vol. 118, pp. 280–296. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.04.036.
73. Dörrstein J., Scholz R., Schwarz D., Schieder D., Sieber V., Walther F., Zollfrank C. *Compos. Struct.*, 2018, vol. 189, pp. 349–356. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.12.003.
74. Wen J.L., Xue B.-L., Sun S.-L., Sun R.-C. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, vol. 88, no. 9, pp. 1663–1671. DOI: 10.1002/jctb.4017.
75. Anugwom I., Eta V., Virtanen P., Mäki-Arvela P., Hedenström M., Hummel M., Sixta H., Mikkola J.-P. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 1170–1176. DOI: 10.1002/cssc.201300773.
76. Wen J.L., Sun S.-L., Xue B.-L., Sun R.-C. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2013, vol. 61, no. 3, pp. 635–645. DOI: 10.1021/jf3051939.
77. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y., Ivanov I.P. *Biomass Conv. and Bioref.*, 2022, pp. 1–15. DOI: 10.1007/s13399-022-02498-x.
78. Jędrzejczak P., Collins M.N., Jesionowski T., Klapiszewski Ł. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 187, pp. 624–650. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.125.
79. Chudakov M.I. *Promyshlennoye ispol'zovaniye lignina*. [Industrial uses of lignin]. Moscow, 1972, 216 p. (in Russ.).
80. Zhou N., de Wass Thilakarathna W.P., He Q.S., Vasantha Rupasinghe H.P. *Front. Energy Res.*, 2022, vol. 9, article 758744. DOI: 10.3389/fenrg.2021.758744.
81. Fache M., Boutevin B., Caillol S. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 35–46. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01344.
82. Harvey B.G., Guenther A.J., Meylemans H.A., Haines S.R.L., Lamison K.R., Groshens T.J., Cambrea L.R., Davisa M.C., Lai W.W. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 2, pp. 1249–1258. DOI: 10.1039/C4GC01825G.
83. Tarabanko V.E., Tarabanko N. *International journal of molecular sciences*, 2017, vol. 18, no. 11, pp. 2421. DOI: 10.3390/ijms18112421.
84. Koropachinskaya N.V., Tarabanko V.Ye., Chernyak M.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2003, no. 2, pp. 9–13. (in Russ.).
85. Peng F., Habibu A., Delavault A., Engel U., Rudat J. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 11, pp. 1310. DOI: 10.3390/catal11111310.
86. Brodin I., Sjöholm E., Gellerstedt G. *Holzforschung*, 2009, vol. 63, no. 3, pp. 290–297. DOI: 10.1515/HF.2009.049.
87. Sudo K., Shimizu K. *Journal of applied polymer science*, 1992, vol. 44, no. 1, pp. 127–134. DOI: 10.1002/app.1992.070440113.
88. Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E. *Holzforschung*, 2012, vol. 66, no. 2, pp. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.

89. Seto C., Chang B.P., Tzoganakis C., Mekonnen T.H. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 185, pp. 629–643. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.185.
90. Lin M., Yang L., Zhang H., Xia Y. *Industrial Crops and Products*, 2021, vol. 174, article 114212. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114212.
91. Patent 8226963B2 (US). 2012.
92. Wilkins R.M. *Polym. Int.*, 1983, vol. 15, no. 4, pp. 177–178. DOI: 10.1002/pi.4980150407.
93. Corey A., Wamsley K.G.S., Winowski T.S., Moritz J.S. *J. Appl. Poult. Res.*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 418–428. DOI: 10.3382/japr.2013-00916.
94. Lin J., Wu X., Xie S., Chen L., Zhang Q., Deng W., Wang Y. *ChemSusChem.*, 2019, vol. 12, no. 22, pp. 5023–5031. DOI: 10.1002/cssc.201902355.
95. Yu B., Fan G., Zhao S., Lu Y., He Q., Cheng Q., Yan J., Chai B., Song G. *Applied Biological Chemistry*, 2021, vol. 64, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1186/s13765-020-00579-x.
96. Duval A., Vidal D., Sarbu A., Rene W., Avérous L. *Materials Today Chemistry*, 2022, vol. 24, article 100793. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.100793.
97. Haridevan H., Evans D.A.C., Ragauskas A.J., Martin D.J., Annamalai P.K. *Green Chemistry*, 2021, vol. 23, no. 22, pp. 8725–8753. DOI: 10.1039/D1GC02744A.
98. Liu G., Jin C., Huo S., Kong Z., Chu F. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 193, pp. 1400–1408. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.203.
99. Van de Velde N., Javornik S., Sever T., Štular D., Šobak M., Štirn Ž., Likozar B., Jerman I. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 22, pp. 3879. DOI: 10.3390/polym13223879.
100. Hanson K.G., Lin C.H., Abu-Omar M.M. *Polymer*, 2021, vol. 233, article 124202. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124202.
101. Jin H., Jia W., Sheng X., Niu M., Shi H. *China Pulp & Paper*, 2021, vol. 40, no. 10, pp. 108–119. DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.10.016.
102. Pinto J.A., Fernandes I.P., Pinto V.D., Gomes E., Oliveira C.F., Pinto P.C.R., Mesquita L., Piloto P., Rodrigues A.E., Barreiro M.F. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 13, pp. 3825. DOI: 10.3390/en14133825
103. Lignin Products – Metgen. URL: <https://www.metgen.com/lignin-products>.
104. LigniOx. URL: <https://www.fortum.com/media/2020/06/fortum-bio2x-and-ligniox-consortium-aim-commercialize-concrete-superplasticizers-based-lignin>.

Received July 27, 2022

Revised November 25, 2022

Accepted November 28, 2022

For citing: Kozhevnikov A. Yu., Shestakov S.L., Sypalova Yu.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 5–26. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211737.