

УДК 547.455.526, 544.478

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ (ОБЗОР)

© *В.С. Боровкова^{1,2*}, Ю.Н. Маляр^{1,2}*

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, bing0015@mail.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79/4, Красноярск,
660041, Россия

Общая мировая тенденция перехода к углерод-нейтральной экономике актуализирует исследования по глубокой переработке возобновляемого органического сырья. Наиболее востребованным направлением в этой области является переработка лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ) для производства ценных химических продуктов. Гемицеллюлозы представляют собой важный класс растительных биополимеров, состоящих из различных моносахаридных единиц в зависимости от типа ЛЦБ и способа их извлечения. Данным биополимерам уделяется большое внимание, поскольку они проявляют широкий спектр биологической и фармакологической активности, таких как противоопухолевая, иммуномодулирующая, противомикробная, антиоксидантная, антиагрегантная, что делает их одними из наиболее многообещающих объектов в биомедицинской и фармацевтической областях. При этом гемицеллюлозы широко распространены в природе и могут быть обнаружены в различных источниках, таких как растения, микроорганизмы, водоросли и животные. В данной научной статье представлен обзор о структурном разнообразии и методах выделения гемицеллюлоз, понимание тонкостей которых имеет решающее значение для их всестороннего потенциального использования в различных областях, в том числе и биомедицинских сферах. Также предоставлено описание зависимостей структурных различий полисахаридов от источников их содержания, описаны преимущества и недостатки различных процедур выделения.

Ключевые слова: растительное сырье, древесная биомасса, гемицеллюлозы, химические методы выделения.

Для цитирования: Боровкова В.С., Маляр Ю.Н. Методы выделения древесных гемицеллюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 46–63. DOI: 10.14258/jcprm.20240415090.

Введение

В последние годы возрастает тенденция к использованию возобновляемых источников сырья для производства ценных химических продуктов. Наиболее востребованным направлением в этой области является переработка лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ) как перспективного альтернативного ресурса синтетическим полимерным материалам, благодаря ее большому количеству, короткому циклу регенерации, биоразлагаемости и экологичности [1–3]. В составе ЛЦБ основными компонентами являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. В настоящее время именно нецеллюлозные полисахариды, гемицеллюлозы, находят все более широкое применение в качестве биоактивных функциональных материалов благодаря совокупности ценных свойств, важнейшими из которых являются низкая токсичность, высокая растворимость в воде и биоразлагаемость [3–6]. В отличие от целлюлозы, в которой мономерные звенья химически однородны, гемицеллюлозы представляют собой семейство гетерогенных полисахаридов с различными структурными единицами, связанных между собой гликозидными связями [7]. Гемицеллюлозы обладают вариативной структурой и различным моносахаридным составом [8], однако это может ограничивать ее применение при разработке новых функциональных материалов, что является весьма перспективной, но сложной задачей.

Структура гемицеллюлоз напрямую зависит от растительных источников, мест расположения растений и способа получения полисахарида [9, 10]. Например, гемицеллюлозы из разных видов биомассы, таких как лиственные, хвойные и злаковые растения, имеют разную химическую структуру. Гемицеллюлозы вторичной стенки клеток лиственных пород состоят в основном из глюкуроноксилана с некоторым количеством ацетильных групп; в то время как гемицеллюлозы клеток хвойных пород представлены в основном

* Автор, с которым следует вести переписку.

галактоглюкоманнаном [11]. Кроме того, структуры гемицелллюз могут различаться и в разных частях одного и того же сырья [12].

Цель настоящего обзора – систематизация данных о структуре, составе и свойствах гемицелллюз в зависимости от методов выделения из растительного сырья в контексте перспектив их использования в качестве альтернативы синтетическим функциональным материалам.

Древесные полисахариды

Лигноцеллюзная биомасса имеет сложную внутреннюю структуру и представляет собой совокупность органических и минеральных веществ. Однако основная масса клеточной стенки ЛЦБ состоит из органических компонентов (~99%), доминирующими из которых являются углеводные (целллюз, гемицелллюз), ароматические (лигнин) и экстрактивные вещества [13]. Наибольшей массовой долей (~80%) обладает углеводная часть биомассы, включающая в себя комплекс полисахаридов (ПС), которые можно классифицировать несколькими способами (рис. 1).

ПС представляют собой полимерные углеводные молекулы, состоящие из длинных цепей моносахаридных звеньев, связанных друг с другом гликозидными связями. По строению полисахариды варьируются от линейных до сильно разветвленных [14]. Целллюз, являясь основным структурным компонентом стенок растительных клеток, представляет собой длинноцепочечный гомополимер, состоящий из d-ангидроглюкопиранозных единиц, ковалентно связанных β -(1→4)-гликозидными связями с дисахаридом целлобиозой в качестве основной повторяющейся единицы [15]. Обычно полимерные цепи целллюзы содержат 500–14000 сахарных единиц, прочно связанные между собой [16]. Содержание целллюзы как в древесине лиственных пород, так и в хвойных примерно одинаково – 40–45%, тогда как содержание других компонентов может различаться [17]. На сегодняшний день целллюз выступает в качестве доминирующего зеленого биополимера в различных отраслях промышленности, являясь альтернативой широко используемым синтетическим полимерам [18, 19].

Вторыми по распространенности возобновляемыми растительными полимерами после целллюзы в биомассе являются гемицелллюзы (ГЦ). Гемицелллюзы являются возобновляемым, биоразлагаемым и экологически чистым ресурсом ЛЦБ с особыми физическими и химическими свойствами благодаря их разнообразной химической структуре.

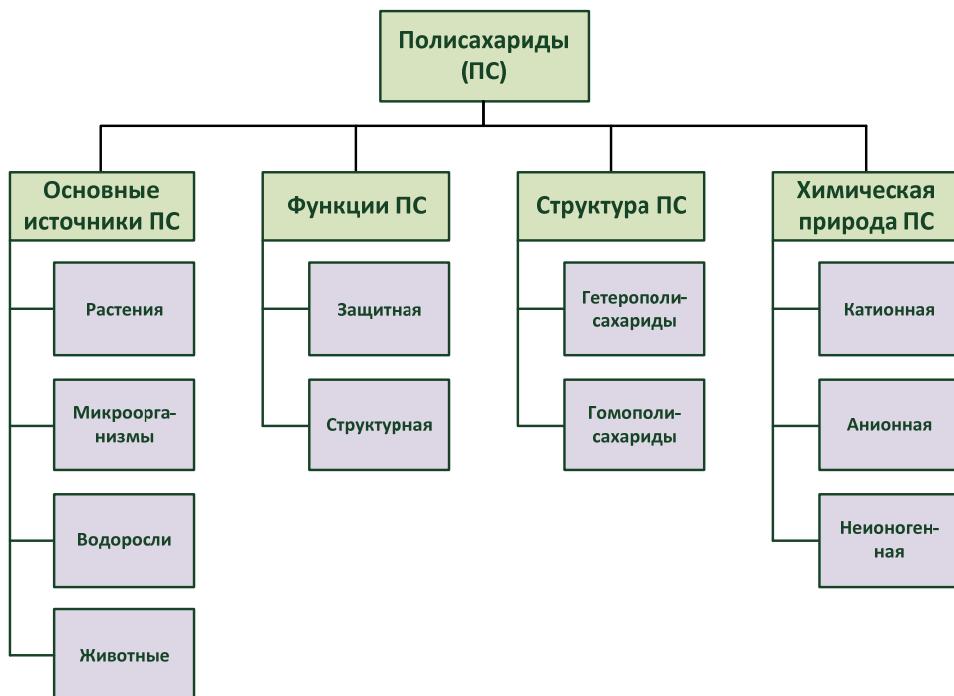


Рис. 1. Классификация полисахаридов

Состав и строение гемицеллюлоз

Гемицеллюлозы представляют собой гетерополисахариды с неупорядоченной полимерной структурой, состоящей из пиранозных и фуранозных сахарных звеньев, включая, в том числе, ксилозу, маннозу, арабинозу, глюкозу, галактуроновую кислоту и другие [13], в зависимости от типа растения и процесса экстракции. Гемицеллюлозы определяются как полисахариды клеточной стенки, которые прочно связываются с микрофибрillами целлюлозы посредством водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил [9].

Гемицеллюлозы извлекаются из различного растительного сырья, такого как твердая и мягкая древесина, кустарниковые и травянистые растения, водоросли и другие источники, имея при этом различную структуру [9, 20]. Древесина хвойных (мягкая порода) и лиственных (твердая порода) различается по составу гемицеллюлоз; гемицеллюлозы хвойных пород в основном представлены гексозанами (шестиатомными углеводами), тогда как гемицеллюлозы лиственных пород представлены в основном пентозанами (пятиатомными углеводами) [15].

Гемицеллюлозы во вторичной стенке клеток твердой древесины в основном представляют собой глюкуроноксилан или *O*-ацетил-4-*O*-метилглюконо- β -*D*-ксилан с некоторыми ацетильными группами (рис. 2) [15, 21, 22].

Как показано на рисунке 2, ксилоза состоит из (1→4) связанных звеньев β -*D*-ксилопиранозы и ацетильных групп, присоединенных к C-2 или C-3.

Гемицеллюлозы клеток хвойных пород в основном представляют собой *O*-ацетилгалактоглюкоманнан (рис. 3).

Галактоглюкоманнаны (ГГМ) имеют линейную основную цепь из (1→4)-связанной β -*D*-глюкопиранозы с присоединенной β -*D*-единицей маннопиранозы. Галактоглюкоманнаны могут различаться в зависимости от содержания в них галактозы. Считается, что если галактоглюкоманнан имеет низкое содержание галактозы в соотношении галактоза : глюкоза : манноза и составляет около 0.1 : 1 : 4, то его принято называть глюкоманнаном, тогда как в богатых галактозой полисахаридах соответствующее соотношение составляет 1 : 1 : 3, сохраняется целостное название полисахарида [23, 24]. Важной структурной особенностью является то, что положения C-2 и C-3 в остатках маннозы и глюкозы частично замещены ацетильными группами, в среднем одна группа на 3–4 гексозных звена.

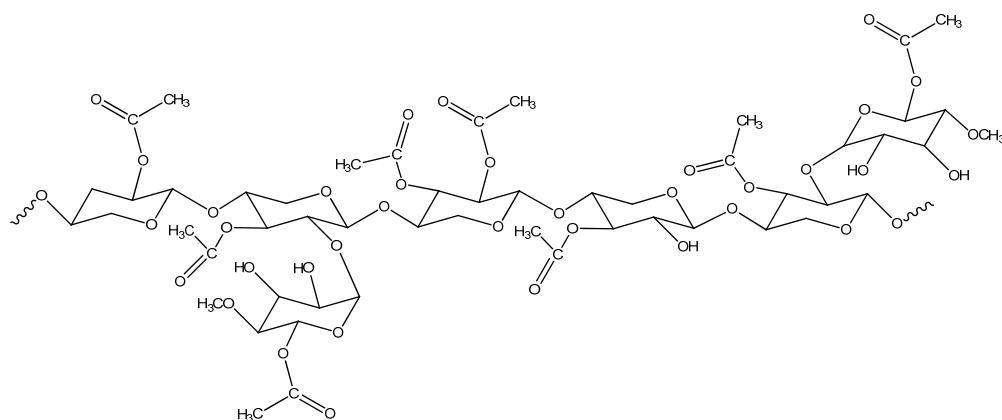


Рис. 2. Химическая структура *O*-ацетил-4-*O*-метилглюконо-ксилана

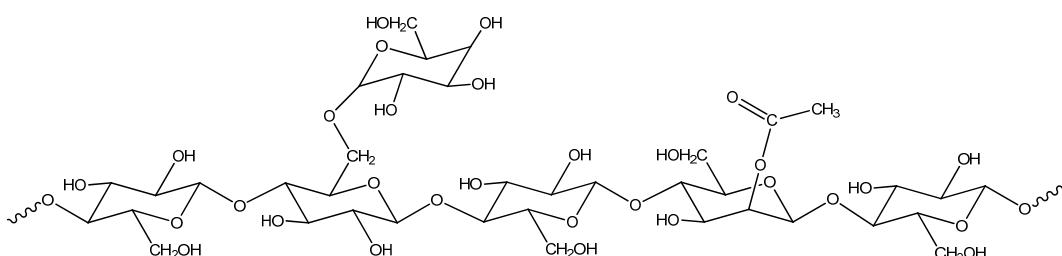


Рис. 3. Химическая структура *O*-ацетилгалактоглюкоманнана

Также хвойные породы содержат 5–10% арабиноглюкуроноксилана, который состоит в основном из (1→4)-связанных звеньев β -D-ксилопиранозы с разветвлениями α -(1→2)-связанных пираноидных 4-O-метил-D-глюкуроновых кислот и α -(1→3)-присоединенных звеньев L-арабинозы (рис. 4). Боковые цепи арабинозы легко гидролизуются кислотами из-за их фураноидной структуры, которая менее устойчива к гидролизу.

Содержание арабиногалактана (АГ) в большинстве пород хвойных пород составляет менее 1%. Однако некоторые виды хвойных содержат большее количество арабиногалактана, например лиственница, в сердцевине древесины которой содержится около 15–35% арабиногалактана по массе [25, 26]. Арабиногалактан принято разделять на 2 типа: арабино-4-галактан (I тип) и арабино-3,6-галактан (II тип). Макромолекулы арабиногалактана II типа состоят из основной цепи β -(1→3)-галактана и боковых цепей β -(1→6)-галактана с присоединенными остатками α -1-арабинофуранозила и β -1-арабинопиранозила [26–28]. Арабиногалактан I типа же состоит из основной цепи β -(1→4)-галактана и α -1-арабинофуранозильных ветвей [29].

Еще одним второстепенным соединением хвойных пород является ксилоглюкан. Его можно найти в первичной клеточной стенке высших растений. Ксилоглюкан имеет моносахариды D-глюкозы, присоединенные β -(1→4)-связями, тогда как боковые ответвления присоединены к гидроксильной группе С-6. Боковые ответвления состоят либо из одиночных звеньев α -D-ксилозы, либо из звеньев β -D-галактозы. Часто также присутствуют O-ацетильные группы [15, 30].

Преобладающим компонентом гемицеллюлозы травянистых растений является арабиноксилан (рис. 5) [31]. Это гемицеллюлоза, состоящая из β -(1→4)-связанных звеньев ксилозы с α -(1→2) и α -(1→3)-связанных звеньев арабинозы [32].

Другие менее распространенные гемицеллюлозы также присутствуют в клеточных стенках растений в виде сложных смесей. Более того, на структуры гемицеллюлоз влияют и методы экстракции, которые приводят к разным типам и содержанию боковых цепей в исходных гемицеллюлозах.

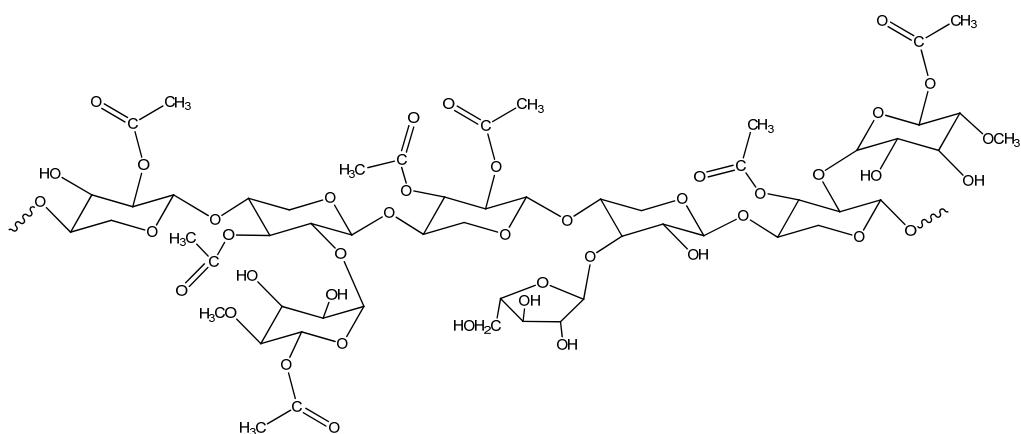


Рис. 4. Химическая структура арабиноглюкуроноксилана

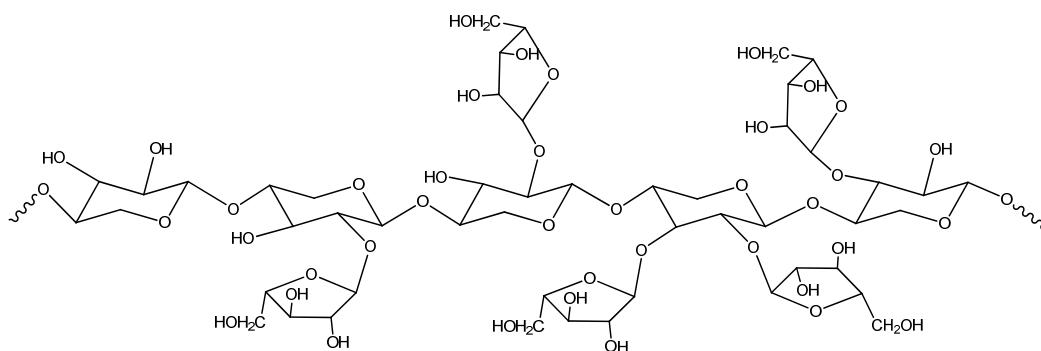


Рис. 5. Химическая структура арабиноксилана

Методы выделения гемицеллюлоз

Лигноцеллюлозная биомасса, к которой относится древесина, имеет кристаллическую, компактную и жесткую структуру, что делает ее устойчивой как к химическим, так и к биохимическим воздействиям. Фракционирование лигноцеллюлозных материалов с помощью различных обработок является современным подходом в области биопереработки. Компоненты клеточной стенки растений разделяются путем разрыва водородных связей между гемицеллюлозой и целлюлозой, а также химических связей между гемицеллюлозами и лигнином. На фракционное разделение лигноцеллюлозной биомассы влияет несколько факторов [33], однако основным препятствием для разложения полимерных компонентов лигноцеллюлозы и извлечения гемицеллюлоз в чистом виде считается лигнин [33–35]. Достаточно эффективное отделение гемицеллюлоз с их последующим выделением из лигноцеллюлозной биомассы осуществляется физическими, химическими или их сочетанием, а также биологическими (рис. 6) методами. Однако ключевым фактором выделения, очистки и использования полисахаридов является их структурные особенности. При этом практически не существует универсальных процессов, позволяющих извлечь гемицеллюлозы без деструкции полимерной цепи. В ранних исследованиях [36, 37] уже применялись различные методы извлечения гемицеллюлоз из биомассы, но немногие из них зарекомендовали себя. Принцип выбора любого метода выделения полисахаридов заключается в сохранении неизменными внутренних свойств полимеров в процессе получения и очистки. Хотя некоторые полисахариды существуют вне клеточной стенки биомассы (внеклеточные или экзополисахариды), большинство все же присутствуют в клеточной стенке (внутриклеточные). Следовательно, первым шагом извлечения полисахаридов является измельчение материалов ЛЦБ для легкого высвобождения внутриклеточных биополимеров. В рамках данной работы будут рассмотрены наиболее популярные химические и физико-химические методы обработки биомассы с последующим извлечением гемицеллюлоз.



Рис. 6. Методы выделения гемицеллюлоз из растительной биомассы

Химические методы выделения гемицеллюлоз

Химические методы выделения полисахаридов из биомассы предполагает использование органических или неорганических соединений для разрушения структуры биомассы за счет взаимодействия с внутри- и межполимерными связями первичных органических компонентов [38]. Лигноцеллюлозная биомасса достаточно устойчива к химическому разрушению за счет множества факторов, включая структурную сложность и неоднородность биомассы, кристаллическую природу содержащейся в ней целлюлозы и степень лигнификации [39]. На протяжении всего химического воздействия структурная сопротивляемость лигноцеллюлозы нарушается, что приводит к снижению кристалличности и деполимеризации целлюлозы, а также высвобождению гемицеллюлозы и спаду лигнина [40, 41].

В качестве основных соединений, которые используются в химических методах выделения гемицеллюлоз из биомассы, являются кислоты [42], щелочи [43], ионные жидкости [44] и органические растворители [42].

Кислотный гидролиз. Для предварительной обработки биомассы неорганическими кислотами [42] были проведены различные исследования с использованием серной кислоты [45], соляной кислоты [46], фосфорной кислоты [47] и азотной кислоты [42]. Установлено, что предварительная обработка кислотой усиливает гидролиз гемицеллюлоз и части аморфной целлюлозы и, таким образом, увеличивает выход мономеров в жидкой фракции [48–50]. Иными словами, предварительная обработка кислотой приводит к разрушению сил Ван-дер-Ваальса [51], водородных и ковалентных связей, удерживающих вместе компоненты биомассы. Основной реакцией, происходящей при предварительной кислотной обработке, является превращение гемицеллюлоз в моносахариды за счет расщепления гликозидных связей, особенно ксилана [52], который в большей степени содержится в лиственных породах (15–35%) и однолетних растениях (5–35%), в хвойных породах его количество значительно ниже (5–15%) [53]. Данный вид предварительной обработки недостаточно эффективен для расщепления глюкоманнанов, так как данные соединения более устойчивы к кислотному воздействию [51], что в свою очередь позволяет получать гемицеллюлозы в полимерной форме.

Хотя процесс кислотного гидролиза является распространенным методом получения гидролизатов гемицеллюлоз, но уровни химической активности, средство реакции к протону и гидролиз активных центров (функциональных групп) на сегодняшний день относятся к числу вопросов, которые необходимо решить для повышения селективности данного процесса [9].

Схема реакции кислотного гидролиза представлена на рисунке 7.

Кислотный гидролиз принято подразделять на два типа: гидролиз концентрированной кислотой при низких температурах и гидролиз разбавленной кислотой при повышенных температурах.

Гидролиз концентрированными кислотами является довольно изученным процессом, позволяющим получать большее количество сахаров (90% от теоретического выхода глюкозы) по сравнению с гидролизом разбавленными кислотами, который происходит в более жестких температурных условиях.

Однако процессы на основе концентрированных кислот очень дороги [54] и создают значительные эксплуатационные проблемы [4, 29]. В качестве катализатора чаще всего используется серная кислота, хотя другие минеральные кислоты (соляная, азотная и трифтогоркусная кислота) также были апробированы.

Концентрированные кислоты позволяют работать при низкой и средней температурах и давлениях, что приводит к образованию небольшого количества продуктов разложения. Однако на скорость образования продуктов разложения сильно влияют небольшие изменения температуры, в отличие от гидролиза разбавленной кислотой даже при высоких температурах. Извлечение кислоты является ключевым этапом экономической жизнеспособности предварительной обработки концентрированной кислотой, и эти затраты на нейтрализацию препятствуют широкому использованию этих предварительных обработок. Более того, концентрированные кислоты хоть и являются мощными агентами для гидролиза, но они токсичны, вызывают коррозию, опасны и поэтому требуют реакторов, устойчивых к коррозии, что делает процесс предварительной обработки экономически нецелесообразным.

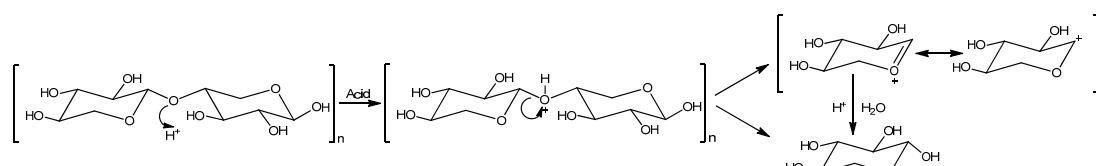


Рис. 7. Схема реакции кислотного гидролиза гемицеллюлоз

Гидролиз разбавленной кислоты был успешно разработан для предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов. Принцип этого метода заключается в варьировании условий процесса (температура и давление) для размягчения лигноцеллюлозы. Это обеспечивает лучшее проникновение кислоты, с последующим расщеплением углеводной части древесины [55]. Предварительная обработка разбавленной кислотой зачастую проводится с использованием 0.5–1% серной кислоты при температуре от 121 до 160 °C [56], являясь достаточно эффективным методом для получения гидролизата гемицеллюлоз с высоким выходом сахаров. В процессе обработки образуются различные продукты: моносахариды (ксилоза, арабиноза, манноза и другие), некоторые продукты дегидратации сахаров (фурфурол, гидроксиметилфурфурол), а лигнин и часть целлюлозы остаются в виде твердого остатка [15]. По сравнению с гидролизом концентрированными кислотами данная предварительная обработка дает меньшее количество продуктов разложения, а также гораздо меньше проблем с коррозией реакторов, однако не исключает полностью. Несмотря на то, что кислотный гидролиз позволяет эффективно разрушать лигнино-углеводные связи, получение гемицеллюлоз без деструкции полимерной цепи является очень трудоемким процессом в данных условиях. Вне зависимости от концентрации кислоты выход и молекулярная масса экстрагированных гемицеллюлоз относительно низки из-за легкого гидролиза в кислых условиях, что приводит к получению моносахаридов в больших количествах [3]. В таких условиях может происходить образование фурфурола и гидроксиметилфурфурола (HMF) из-за дегидратации ксилозы, галактозы, маннозы и глюкозы. Следовательно, продукт в основном состоит из моносахаридов, что говорит о разрушении нативной структуры гемицеллюлоз, как полисахаридов.

Щелочной гидролиз. Помимо технологии кислотного гидролиза [9] для извлечения гемицеллюлоз широко используется щелочной метод [57, 58], вызывающий набухание целлюлозы, снижение степени полимеризации и кристалличности [51], разрыв связей между гемицеллюлозами и лигнином и растворение гемицеллюлозы из клеточной стенки. Данные процессы усиливают растворение гемицеллюлоз, таким образом экстрагируя гемицеллюлозы с высокой чистотой [3].

Поскольку гемицеллюлозы, как правило, демонстрируют большие различия в химической структуре в зависимости от биомассы, то же самое происходит и с их щелочной экстрагируемостью [59]. Например, более 50% гемицеллюлоз можно извлечь из лигноцеллюлозы проса и тополя с помощью 10% раствора гидроксида натрия (50 °C), однако из сосны можно извлечь только 3.4% гемицеллюлоз [59]. В другом исследовании, где проводилась щелочная экстракция гемицеллюлоз осины, в результате извлекалось только 12%. Согласно исследованиям, установлено, что лигнин играет ключевую роль в экстрагируемости гемицеллюлоз [59]. Щелочная предварительная обработка лучше работает для биомассы с низким содержанием лигнина, а увеличение содержания лигнина в биомассе делает этот метод менее эффективным [51]. Так, содержание лигнина варьируется в зависимости от природы биомассы: хвойные породы древесины содержат 27–33%, лиственные – 18–25% и травянистые растения – 17–24% [60]. Из чего можно предположить, что данный метод экстракции наиболее применим к лиственным и травянистым растениям.

Общая схема реакции щелочной экстракции гемицеллюлоз из биомассы показан на рисунке 8, на котором показан процесс расщепления сложноэфирной связи между феруловой кислотой лигнина и моносахаридными остатками гемицеллюлоз в клеточной стенке растения.

NaOH, KOH и Ca(OH)₂ чаще всего используются для щелочной предварительной обработки, при которой условия процесса относительно мягкие, но время реакции может быть длительным [61]. Данная предварительная обработка в той или иной мере полезна для осуществления частичного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы. На сегодняшний день NaOH и KOH являются все же наиболее эффективными щелочными средствами для переработки биомассы [51].

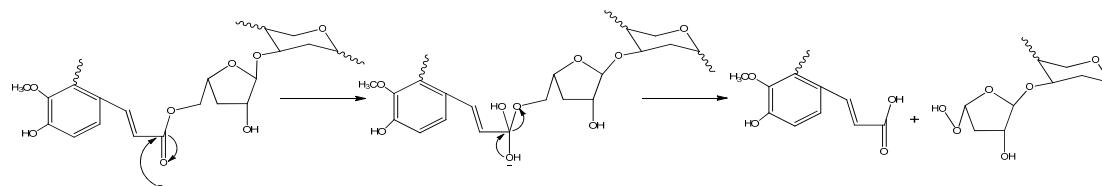


Рис. 8. Схема реакции щелочной экстракции гемицеллюлоз

Однако во время щелочной экстракции использование высоких концентраций щелочи может представлять опасность для окружающей среды и может привести к запрету повторного использования и очистки сточных вод. В отличие от кислотных технологий затраты на щелочную экстракцию ниже. Щелочные методы значительно улучшают эффективность экстракции, способствуя удалению лигнина, сохраняя полимерную форму гемицелллюз.

Экстракция ионными жидкостями. Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли, обычно состоящие из крупного органического катиона и органического или неорганического аниона с низкой температурой плавления (<100 °C). Применение ИЖ в химических реакциях считается «зеленым» методом [44] благодаря таким свойствам, как высокая термическая стабильность, высокая полярность [62], низкие вязкость, токсичность и давление паров, невоспламеняемость, химическая стабильность и легкое отделение [63] от других веществ [3]. ИЖ открывают новые возможности [63–65] для предварительной обработки лигноцелллюзной биомассы и привлекают все большее внимание в процессе разделения, поскольку они могут хорошо растворять как органические, так и неорганические вещества. ИЖ считаются заменителями летучих органических растворителей и широко используются для предварительной обработки лигноцелллюзной биомассы [59].

Было показано, что по сравнению с щелочными и кислотными экстрагентами ИЖ имеют широкие перспективы для растворения и фракционирования лигноцелллюзной биомассы [66]. Отличным сольватирующим свойством ИЖ является способность разрушать прочные связи между целлюлозой, гемицелллюзами и лигнином в лигноцелллюзной биомассе путем образования нескольких типов взаимодействий, таких как водородная связь, диполь–дипольные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия [44]. Однако этот процесс обработки зависит от различных факторов, таких как типы биомассы и ИЖ, время реакции и температура [67]. Температура обработки, например, увеличивает скорость обработки лигноцелллюзных соединений в ИЖ. Однако высокая температура обработки может привести к деградации биомассы, что может привести к потере одного или нескольких соединений, в то время как основное внимание уделяется другому соединению. Напротив, увеличение времени обработки при более низкой температуре невыгодно для промышленного процесса из-за длительного времени пребывания. Поэтому условия процесса должны быть оптимизированы в зависимости от используемой биомассы и ИЖ, чтобы получить максимально возможный выход лигноцелллюзы [44]. Однако необходимо глубокое понимание взаимодействия между ИЖ и тремя основными компонентами лигноцелллюзы для изучения эффективного использования ИЖ при растворении и предварительной обработке лигноцелллюзной биомассы. На сегодняшний день было проведено множество исследований механизмов растворения целлюлозы и лигнина в ИЖ, но о растворении гемицелллюзы в ИЖ сообщалось относительно редко.

Ранее сообщалось об использовании ИЖ для растворения хвойной древесины с использованием обычных ионных жидкостей, например, хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия и ацетат-1-этил-3-метилимидазолия [66]. Однако согласно исследованиям, стало очевидно, что одним из ограничений растворения древесины с использованием обычных ионных жидкостей является высокая вязкость раствора после растворения, что делает переработку, восстановление и повторное использование ионной жидкости менее жизнеспособными [67].

Anugwom I. и др. [67] была разработана селективная экстракция гемицелллюз из древесины ели с помощью так называемых переключаемых ионных жидкостей. Lan W. и др. [68] изучали выделение гемицелллюз из сахарного тростника с помощью обработки ИЖ с последующей щелочной экстракцией. Полученные гемицелллюзы состояли в основном из 4-*O*-метил-*D*-глюкуроноксилана. Da Silva S.P.M. и др. [64] было обнаружено, что более высокая температура и более длительное время способствуют повышению чистоты фракционированных лигноцелллюзных материалов.

Также были разработаны разделение и преобразование основных лигноцелллюзных компонентов биомассы в рамках концепции биоперерабатывающего завода. Гемицелллюза соломы пшеницы селективно и эффективно гидролизована до ксилозы и арабинозы в водном растворе кислого 1-этил-3-метилимидазолия гидросульфата. Выход и извлечение пентоз из реакционной жидкости достигали 80.5 и 88.6% соответственно. Более того, ИЖ могут быть переработаны с высоким выходом 92.6 мас.% и использованы повторно без потери эффективности при селективном гидролизе гемицелллюз [70].

Предварительная обработка ИЖ имеет преимущества хорошей эффективности разделения и повторного использования растворителя без загрязнения окружающей среды, что подтверждается исследованиями Chen L. и др. [70], где сообщается, что ИЖ необязательно дороги, однако приготовление ИЖ является

достаточно сложным и дорогим процессом, чем использование органических растворителей и H_2O . Кроме того, гемицеллюлозы, экстрагированные ИЖ, имеют тенденцию содержать некоторые примеси и деградировать до моно- и олигосахаридов, вследствие частичного разрыва боковых цепей. Поэтому дальнейшее коммерческое применение ИЖ пока остается затруднительным [70]. Также не все доступные ИЖ обладают одинаковыми полезными свойствами; например, некоторые ИЖ твердеют при комнатной температуре, а некоторые разлагаются при относительно низких температурах, например, ИЖ на основе анионов фтора.

Органсольвентные методы выделения. Органсольвентные методы относятся к нетрадиционным способам выделения полисахаридов из растительного сырья и имеют свою классификацию с рядом преимуществ перед традиционными методами. Большинство варок с использованием органических растворителей проводится в водноорганической среде с образованием бинарных водноорганических смесей. Растворители, используемые для делигнификации, относятся к различным классам органических соединений (одноатомные и многоатомные спирты, фенолы, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, кетоны, амины, сульфоксиды) и существенно различаются по своим свойствам и характеру взаимодействия с компонентами древесины. Классификация органосольвентных способов экстракции представлена на рисунке 9.

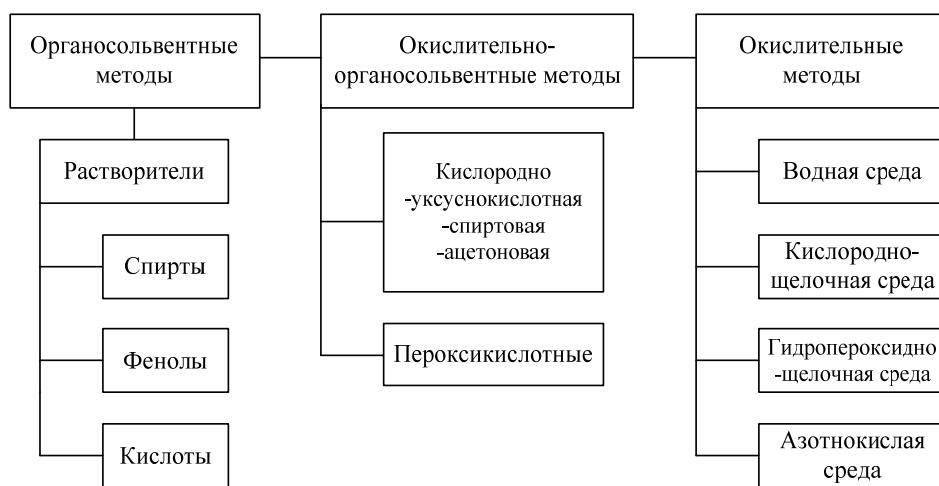


Рис. 9. Классификация органосольвентных способов выделения гемицеллюлоз из растительного сырья

При органосольвентных варках из органических кислот чаще всего используют уксусную и муравьиную кислоты, которые обеспечивают высокий выход целлюлозы и эффективный разрыв лигно-углеводных связей за счет мягких условий делигнификации. Окислительные варки проводят в водной, щелочной или кислой средах. В качестве окислителей используют молекулярный кислород, пероксид водорода или азотную кислоту различной концентрации. Более перспективным является объединение двух процессов – органосольвентного и окислительного, в этом случае процесс делигнификации осуществляется органическими надкислотами. Надкислоты образуются при взаимодействии органической кислоты с пероксидом водорода и являются селективными окислителями лигнина. Окислительно-органсольвентные способы делигнификации обладают всеми преимуществами органосольвентных и окислительных способов, позволяя проводить процесс при атмосферном давлении и температуре, равной или ниже 100 °C.

Так, одним из перспективных методов предобработки является именно комбинация органосольвентного и окислительного процессов, которая отличается высокой способностью отделения лигнина от целлюлозы и гемицеллюлоз без их деградации и применения высоких температур или сильных кислот [33, 34, 71]. Предварительная обработка надуксусной кислотой является перспективным методом выделения растительных волокон, который может использоваться в целлюлозно-бумажной промышленности [72]. При данном процессе делигнификации перекись водорода и уксусная кислота реагируют и образуют надуксусную кислоту. В последние годы надуксусную кислоту использовали в качестве сильного окислителя для окисления гидроксильной группы в боковой цепи лигнина до карбонильной группы, с дальнейшим расщеплением β -арильной связи лигнина, что в свою очередь уменьшает его молекулярную массу [73]. Надуксусная кислота также окисляет гидроксильную группу в боковой цепи лигнина до гидрохинона; впоследствии он окисляется до хиона, раскрытие цикла которого приводит к образованию водорастворимых производных

гидропоновой, малеиновой и фумаровой кислот [74]. В ходе этих реакций лигнин деполимеризуется, и его фрагменты растворяются в воде, что приводит к эффективному удалению из лигноцеллюлозной биомассы [75]. Кроме того, окисление лигнина ослабляет способность связываться с целлюлозой. В недавних исследованиях [35] предварительная обработка надуксусной кислотой применялась к жому сахарного тростника [76], древесине тополя [76, 77–79], сосны [80], ели [81, 82], березы [76], дуба [81].

Органсольвентная экстракция имеет преимущества прямого отделения гемицеллюлоз без деградации основной полимерной цепи. Ацетильные группы функциональных групп в клеточных стенках лигноцеллюлозной биомассы не превращаются в уксусную кислоту, поэтому структура гемицеллюлозы хорошо сохраняется. Гемицеллюлозы, полученные органосольвентной экстракцией, обладают высокой чистотой, хорошей активностью и структурой, близкой к нативным гемицеллюлозам, что обеспечивает возможность их дальнейшего использования.

Сравнение химических методов выделения. На основании приведенных выше данных о различных химических процессах обработки биомассы было проведено сравнение нескольких общепринятых методов экстракции гемицеллюлоз. Подводя итог, можно определить основные преимущества и недостатки популярных химических методов выделения и их влияние на структуру полисахаридов (табл.).

Основные преимущества и недостатки популярных химических методов выделения полисахаридов

Метод экстракции	Преимущества	Недостатки
Кислотный гидролиз концентрированной кислотой	Эффективное извлечение Применение низких температур и давления Высокий выход продукта	Вероятность деградации гемицеллюлоз до моносахаридов Дороговизна реагентов Трудности извлечения кислоты Токсичность Специальные реакторы Низкая молекулярная масса гемицеллюлоз
Кислотный гидролиз разбавленной кислотой	Высокий выход продукта Меньшее коррозионное воздействие	Применение высоких температур и давления Деградация гемицеллюлоз до моносахаридов Большое количество побочных продуктов Токсичность Дороговизна реагентов Трудности извлечения кислоты
Щелочной гидролиз	Эффективный разрыв лигно-углеводных связей Высокая чистота продукта Полимерная форма гемицеллюлоз	Преимущественно для лиственных и травянистых растений с низким содержанием лигнина Высокая концентрация щелочи Низкий выход гемицеллюлоз
Гидролиз ионными жидкостями	Термическая стабильность процесса Экологичность Эффективный разрыв лигно-углеводных связей Возможность переработки растворителя	Деградация гемицеллюлоз до олиго- и моносахаридов Долговременный процесс Дороговизна Содержание примесей в гемицеллюлозах Сложный процесс
Органсольвентная экстракция	Эффективный разрыв лигно-углеводных связей Мягкие условия делигнификации Чистота продукта Полимерная форма гемицеллюлоз Применение к любой биомассе вне зависимости от природы	Долговременный процесс Использование органических растворителей Небольшой выход продукта

Среди рассмотренных методов выделение с помощью щелочи в основном подходит для извлечения ксилана из сырья лиственных и травянистых растений. Его важные преимущества заключаются в сохранении полимерной структуры гемицеллюлоз с эффективным разрывом лигнино-углеводных связей, а также в простоте эксплуатации, низкой стоимости и пригодности для промышленного производства. В результате предварительной обработки кислотами происходит почти полная деградация гемицеллюлоз до моносахаридов. Кроме того, использование кислот часто обходится очень дорого из-за высокой стоимости оборудования, устойчивого к кислоте без коррозии. Не менее важным является и тот факт, что использование кислоты

не всегда экологично и может привести к проблемам с утилизацией отходов. Гемицеллюлозы, полученные в результате экстракции ИЖ, могут содержать некоторые примеси и деградировать до моно- и олигосахаридов, что приводит к частичному разрыву боковых цепей, а также данный процесс является экономически невыгодным, что ставит под сомнение дальнейшее коммерческое применение ИЖ для извлечения гемицеллюлоз из биомассы. Гемицеллюлозы, полученные органосольвентным способом, как правило, имеют более полную структуру, которая ближе к исходной структуре гемицеллюлозы. Данный метод эффективно восполняет недостатки других способов выделения гемицеллюлоз, что делает его наиболее предпочтительным в использовании.

Заключение

Гемицеллюлозы, являясь вторыми по распространенности биополимерами в лигноцеллюлозной биомассе и количественно уступая только целлюлозе, обладают хорошей биоразлагаемостью, биологической активностью и биосовместимостью. Разработка высокоеффективных экологичных методов извлечения гемицеллюлоз из различного лигноцеллюлозного сырья способствует расширению областей применения полисахаридов. Несмотря на то, что уже были проведены обширные работы, направленные на получение гемицеллюлоз, следует отметить особое влияние параметров извлечения полисахаридов. Большинство традиционных методов переработки лигноцеллюлозного сырья помимо разрыва сложных лигно-углеводных связей сопровождаются протеканием побочных реакций гидролиза, разрушающих нативную структуру полисахаридов, что вносит соответствующие ограничения в их практическое применение. Однако комбинирование преимуществ различных процедур необходимо для разработки простых, эффективных и экологически чистых процессов с контролем деградации, сохранением структурной целостности, повышением чистоты и применением экологичных, перерабатываемых реагентов. Кроме того, разрабатываемые универсальные методы предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы становятся наиболее предпочтительными и с точки зрения их воздействия на сложную структуру гемицеллюлоз в зависимости от источников извлечения. Немаловажно, что при данных процессах становится возможным выделение гемицеллюлоз с определенной длиной полимерной цепи, структурой и функциональными группами, открывая возможности направленного использования полисахаридов в различных областях, таких как фармакология, пищевая и косметологическая промышленности.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-73-10212, <https://rscf.ru/project/22-73-10212/>.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Sun X.-F., Wang H.-h., Jing Z.-x., Mohanathas R. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 92(2). Pp. 1357–1366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.032>.
2. Li J., Liu Z., Feng C., Liu X., Qin F., Liang C., Bian H., Qin C., Yao S. Green, efficient extraction of bamboo hemicellulose using freeze-thaw assisted alkali treatment // Bioresource Technology. 2021. Vol. 333. 125107. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125107>.
3. Lu Y., He Q., Fan G., Cheng Q., Song G. Extraction and modification of hemicellulose from lignocellulosic bi-omass: A review // Green Processing and Synthesis. 2021. Vol. 10(1). Pp. 779–804. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0065>.
4. Gallina G., Alfageme E.R., Biasi P., García-Serna J. Hydrothermal extraction of hemicellulose: from lab to pilot scale // Bioresource Technology. 2018. Vol. 247. Pp. 980–991. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.155>.
5. Zhu H., Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116(16). Pp. 9305–9374. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00225>.
6. Khan A., Alamry K.A., Asiri A.M. Multifunctional Biopolymers-Based Composite Materials for Biomedical Applications: A Systematic Review // ChemistrySelect. 2021. Vol. 6(2). Pp. 154–176. <https://doi.org/10.1002/slct.202003978>.

7. Jayawardena B., Pandithavidana D., Sameera W. Polysaccharides in Solution: Experimental and Computational Studies. 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69863>.
8. Seidl P.R., Goulart A.K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2016. Vol. 2. Pp. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2016.09.003>.
9. Huang L.Z., Ma M.G., Ji X.X., Choi S.E., Si C. Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review // Front Bioeng Biotechnol. 2021. Vol. 9. 690773. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.690773>.
10. Fu L., Liu S., Li S., Li Y., Ma M. Characterization of Hemicelluloses Extracted from *Populus tomentosa* Carr. by the Hydrothermal Method with Ethanol // Paper and Biomaterials. 2017. Vol. 2(3). Pp. 1–11. <https://doi.org/10.26599/PBM.2017.9260015>.
11. Kapu N., Trajano H. Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo // Biofuels, Bioproducts and Bio-refining. 2014. Vol. 8. Pp. 857–870. <https://doi.org/10.1002/bbb.1517>.
12. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Song X.-L., Sun R.-C. Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkali-line treatments: Investigation of sorghum hemicelluloses // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 111. Pp. 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.099>.
13. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 629 с.
14. Le Floch A., Jourdes M., Teissedre P.-L. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review // Carbohydrate Research. 2015. Vol. 417. Pp. 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003>.
15. Kushwaha J., Singh R. Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 152. 110721. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110721>.
16. Gladysheko Y. Extraction of hemicelluloses by acid catalyzed hydrolysis: Bachelor's Thesis. Imatra, 2011. 45 p.
17. Rana A.K., Mostafavi E., Alsanie W.F., Siwal S.S., Thakur V.K. Cellulose-based materials for air purification: A review // Industrial Crops and Products. 2023. Vol. 194. 116331. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116331>.
18. Thomas P., Duolikun T., Rumjat N.P., Moosavi S., Lai C.W., Bin Johan M.R., Fen L.B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2020. Vol. 110. 103884. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884>.
19. Mishra R.K., Sabu A., Tiwari S.K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect // Journal of Saudi Chemical Society. 2018. Vol. 22(8). Pp. 949–978. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>.
20. Peng F., Peng P., Xu F., Sun R.-C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30(4). Pp. 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.
21. Laine C., Harlin A., Hartman J., Hyvärinen S., Kammiovirta K., Krogerus B., Pajari H., Rautkoski H., Setälä H., Sievänen J., Uotila J., Vähä-Nissi M. Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 44. Pp. 692–704. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.033>.
22. Mikkonen K.S., Tenkanen M. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannos // Trends in Food Science & Technology. 2012. Vol. 28(2). Pp. 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.012>.
23. Timell T.E. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses // Wood Science and Technology. 1967. Vol. 1(1). Pp. 45–70. <https://doi.org/10.1007/BF00592255>.
24. Qaseem M.F., Shaheen H., Wu A.-M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 144. 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
25. Медведева Е., Бабкин В., Остроухова Л. Арабиногалактан лиственницы: свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.
26. Dion C., Chappuis E., Ripoll C. Does larch arabinogalactan enhance immune function? A review of mechanistic and clinical trials // Nutr Metab. 2016. Vol. 13(28). Article 28. <https://doi.org/10.1186/s12986-016-0086-x>.
27. Odonmažig P., Ebringerová A., Machová E., Alföldi J. Structural and molecular properties of the arabinogalactan isolated from Mongolian larchwood (*Larix dahurica* L.) // Carbohydrate Research. 1994. Vol. 252. Pp. 317–324. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)90028-0).
28. Ponder G.R., Richards G.N. Arabinogalactan from Western larch, Part III: alkaline degradation revisited, with novel conclusions on molecular structure // Carbohydrate Polymers. 1997. Vol. 34(4). Pp. 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00099-4).
29. Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis // Current Opinion in Plant Biology. 2008. Vol. 11(3). Pp. 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006>.
30. Fry S.C. Oligosaccharins as plant growth regulators // Biochem. Soc. Symp. 1994. Vol. 60. Pp. 5–14.
31. Kulkarni A.R., Pattathil S., Hahn M.G., York W.S., O'Neill M.A. Comparison of arabinoxylan structure in energy and model grasses // Industrial Biotechnology. 2012. Vol. 8(4). Pp. 222–229. <https://doi.org/10.1089/ind.2012.0014>.
32. Derville-Pinel G., Tran V., Saulnier L. Investigation of the distribution of arabinose residues on the xylan back-bone of water-soluble arabinoxylans from wheat flour // Carbohydrate Polymers. 2004. Vol. 55(2). Pp. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.09.004>.

33. Talebnia F., Karakashev D., Angelidaki I. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation // *Bioresour Technol.* 2010. Vol. 101(13). Pp. 4744–4753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.080>.
34. Vieira F., Santana H.E.P., Silva D.P., Ruzene D.S. A Bibliometric Description of Organosolv Pretreatment for Coconut Waste Valorization // *BioEnergy Research.* 2023. Pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10563-6>.
35. Başar İ.A., Perendeci N.A. Optimization of zero-waste hydrogen peroxide - Acetic acid pretreatment for sequential ethanol and methane production // *Energy.* 2021. Vol. 225. 120324. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120324>.
36. Zhang Y., Virjamo V., Sobuj N., Du W., Yin Y., Nybakken L., Guo H., Julkunen-Tiitto R. Elevated temperature and CO₂ affect responses of European aspen (*Populus tremula*) to soil pyrene contamination // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 634. Pp. 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.344>.
37. Sjöström E., Alén R. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking.* Springer Science & Business Media, 1998.
38. Anthony A., Jonas B. *Biomass Pretreatment and Characterization: A Review* // *Biotechnological Applications of Biomass.* IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93607>.
39. Guerriero G., Hausman J.F., Strauss J., Ertan H., Siddiqui K.S. Lignocellulosic biomass: Biosynthesis, degradation, and industrial utilization // *Engineering in life sciences.* 2016. Vol. 16(1). Pp. 1–16. <https://doi.org/10.1002/elsc.201400196>.
40. Loow Y.-L., Wu T.Y., Tan K.A., Lim Y.S., Siow L.F., Jahim J.M., Mohammad A.W., Teoh W.H. Recent Advances in the Application of Inorganic Salt Pretreatment for Transforming Lignocellulosic Biomass into Reducing Sugars // *Journal of agricultural and food chemistry.* 2015. Vol. 63(38). Pp. 8349–8363. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01813>.
41. Chen H., Liu J., Chang X., Chen D., Xue Y., Liu P., Lin H., Han S. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals // *Fuel Processing Technology.* 2017. Vol. 160. Pp. 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>.
42. Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2014. Vol. 32. Pp. 713–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>.
43. Egües I., Sanchez C., Mondragon I., Labidi J. Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks // *Bioresource Technology.* 2012. Vol. 103(1). Pp. 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.139>.
44. Mohtar S.S., Tengku Malim Busu T.N.Z., Md Noor A.M., Shaari N., Mat H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch // *Carbohydrate Polymers.* 2017. Vol. 166. Pp. 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.102>.
45. Hsu T.-C., Guo G.-L., Chen W.-H., Hwang W.-S. Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis // *Bioresource Technology.* 2010. Vol. 101(13). Pp. 4907–4913. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.009>.
46. Marcotullio G., Krisanti E., Giuntoli J., de Jong W. Selective production of hemicellulose-derived carbohydrates from wheat straw using dilute HCl or FeCl₃ solutions under mild conditions. X-ray and thermo-gravimetric analysis of the solid residues // *Bioresource Technology.* 2011. Vol. 102(10). Pp. 5917–5923. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.092>.
47. Geddes C.C., Peterson J.J., Roslander C., Zacchi G., Mullinnix M.T., Shanmugam K.T., Ingram L.O. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases // *Biore-source Technology.* 2010. Vol. 101(6). Pp. 1851–1857. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.070>.
48. Linde M., Jakobsson E.-L., Galbe M., Zacchi G. Steam pretreatment of dilute H₂SO₄-impregnated wheat straw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioethanol production // *Biomass and Bioenergy.* 2008. Vol. 32(4). Pp. 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.013>.
49. Sassner P., Mårtensson C.-G., Galbe M., Zacchi G. Steam pretreatment of H₂SO₄-impregnated *Salix* for the production of bioethanol // *Bioresource Technology.* 2008. Vol. 99(1). Pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.039>.
50. Yang B., Wyman C.E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol // *Biofuels.* 2008. Vol. 2.
51. Amin F.R., Khalid H., Zhang H., Rahman S.U., Zhang R., Liu G., Chen C. Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion // *AMB Express.* 2017. Vol. 7(1). P. 72. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4>.
52. Dafchahi M.N., Acharya B. Green extraction of xylan hemicellulose from wheat straw // *Biomass Conversion and Biorefinery.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04383-7>.
53. Wang J., Minami E., Kawamoto H. Location of uronic acid group in Japanese cedar and Japanese beech wood cell walls as evaluated by the influences of minerals on thermal reactivity // *Journal of Wood Science.* 2021. Vol. 67(1). P. 3. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01936-6>.
54. Carvalheiro F., Duarte L.C., Girio F.M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments // *Journal of Scientific & Industrial Research.* 2008. Vol. 67. Pp. 849–864.
55. Hamelinck C.N., Hooijdonk G.V., Faaij A.P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term // *Biomass and Bioenergy.* 2005. Vol. 28(4). Pp. 384–410. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>.

56. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002. Vol. 59(6). Pp. 618–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>.
57. Cheng H.-l., Zhan H.-y., Fu S., Lucia L.A. Alkali extraction of hemicellulose from depithed corn stover and effects on soda-aq pulping // *Bioresources*. 2011. Vol. 6. Pp. 196–206. <https://doi.org/10.1537/biores.6.1.196-206>.
58. Chen J., Jia T., Yang G., He M. Pre-extraction of Hemicelluloses from Poplar Chips and its Effect on Kraft Pulp-ing // *Journal of Korea TAPPI*. 2017. Vol. 49(2). Pp. 30–40. <https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2017.04.49.2.30>.
59. Geng W., Narron R., Jiang X., Pawlak J.J., Chang H.-m., Park S., Jameel H., Venditti R.A. The influence of lignin content and structure on hemicellulose alkaline extraction for non-wood and hardwood lignocellulosic bio-mass // *Cellulose*. 2019. Vol. 26(5). Pp. 3219–3230. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02261-y>.
60. Cao L., Yu I. K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects // *Bioresour Technol*. 2018. Vol. 269. Pp. 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>.
61. Mohan M., Balaji C., Goud V.V., Banerjee T. Thermodynamic Insights in the Separation of Cellulose/Hemicellulose Components from Lignocellulosic Biomass Using Ionic Liquids // *Journal of Solution Chemistry*. 2015. Vol. 44(3). Pp. 538–557. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0295-3>.
62. Zhang P., Dong S.-J., Ma H.-H., Zhang B.-X., Wang Y.-F., Hu X.-M. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids // *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 76. Pp. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.037>.
63. da Costa Lopes A.M., João K.G., Bogel-Łukasik E., Roseiro L.B., Bogel-Łukasik R. Pretreatment and Fractionation of Wheat Straw Using Various Ionic Liquids // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. Vol. 61(33). Pp. 7874–7882. <https://doi.org/10.1021/jf401980p>.
64. da Silva S.P.M., da Costa Lopes A.M., Roseiro L.B., Bogel-Łukasik R. Novel pre-treatment and fractionation method for lignocellulosic biomass using ionic liquids // *RSC advances*. 2013. Vol. 3(36). Pp. 16040–16050. <https://doi.org/10.1039/C3RA43091J>.
65. Yuan L., Hong P., Hu L., Yu R., Peng W., Ruan R., Xia Q., Zhang Y., Liu A.-h. Dissolution of bamboo hemicellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium halide-based ionic liquids // *BioResources*. 2019. Vol. 14(1). Pp. 2097–2112. <https://doi.org/10.1537/biores.14.1.2097-2112>.
66. da Costa Lopes A.M., João K.G., Morais A.R.C., Bogel-Łukasik E., Bogel-Łukasik R. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation // *Sustainable Chemical Processes*. 2013. Vol. 1(1). P. 3. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-3>.
67. Anugwom I., Mäki-Arvela P., Virtanen P., Willför S., Sjöholm R., Mikkola J.P. Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 87(3). Pp. 2005–2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.006>.
68. Lan W., Liu C.-F., Sun R.-C. Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011. Vol. 59(16). Pp. 8691–8701. <https://doi.org/10.1021/jf201508g>.
69. da Costa Lopes A.M., Lins R.M., Rebelo R.A., Łukasik R.M. Biorefinery approach for lignocellulosic biomass valorisation with an acidic ionic liquid // *Green Chemistry*. 2018. Vol. 20(17). Pp. 4043–4057. <https://doi.org/10.1039/C8GC01763H>.
70. Chen L., Sharifzadeh M., Mac Dowell N., Welton T., Shah N., Hallett J.P. Inexpensive ionic liquids: $[\text{HSO}_4^-]$ -based solvent production at bulk scale // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16(6). Pp. 3098–3106. <https://doi.org/10.1039/C4GC00016A>.
71. Wi S.G., Cho E.J., Lee D.-S., Lee S.J., Lee Y.J., Bae H.-J. Lignocellulose conversion for biofuel: a new pre-treatment greatly improves downstream biocatalytic hydrolysis of various lignocellulosic materials // *Biotechnology for Biofuels*. 2015. Vol. 8(1). P. 228. DOI: 10.1186/s13068-015-0419-4.
72. Hu M., Chen J., Yu Y., Liu Y. Peroxyacetic Acid Pretreatment: A Potentially Promising Strategy towards Lignocellulose Biorefinery // *Molecules*. 2022. Vol. 27(19). <https://doi.org/10.3390/molecules27196359>.
73. Yin D., Jing Q., AlDajani W.W., Duncan S., Tschirner U., Schilling J., Kazlauskas R.J. Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102(8). Pp. 5183–5192. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.079>.
74. Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A. Simultaneous saccharification and cofermentation of peracetic acid-pretreated biomass // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000. Vol. 84. Pp. 111–127. <https://doi.org/10.1385/abab:84-86:1-9:111>.
75. Bragatto J., Segato F., Squina F.M. Production of xylooligosaccharides (XOS) from delignified sugarcane bagasse by peroxide-HAc process using recombinant xylanase from *Bacillus subtilis* // *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 51. Pp. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.062>.
76. An Q., Bu J., Cheng J.-R., Hu B.-B., Wang Y.-T., Zhu M.-J. Biological saccharification by *Clostridium thermocellum* and two-stage hydrogen and methane production from hydrogen peroxide-acetic acid pretreated sugarcane bagasse // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45(55). Pp. 30211–30221. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.069>.
77. Luo M., Tian D., Shen F., Hu J., Zhang Y., Yang G., Zeng Y., Deng S., Hu Y. A comparative investigation of H_2O_2 -involved pretreatments on lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2019. Vol. 9(2). Pp. 321–331. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0364-0>.

78. Duan X., Zhang C., Ju X., Li Q., Chen S., Wang J., Liu Z. Effect of lignocellulosic composition and structure on the bioethanol production from different poplar lines // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 140. Pp. 363–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.101>.
79. Hao X., Wen P., Wang J., You J., Zhang J. Production of xylooligosaccharides and monosaccharides from hydrogen peroxide-acetic acid-pretreated poplar by two-step enzymatic hydrolysis // *Bioresource Technology*. 2020. Vol. 297. 122349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122349>.
80. Yang M., Xu M., Nan Y., Kuittinen S., Kamrul Hassan M., Vepsäläinen J., Xin D., Zhang J., Pappinen A. Influence of size reduction treatments on sugar recovery from Norway spruce for butanol production // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 257. Pp. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.072>.
81. Lee D.-S., Lee Y.-G., Song Y., Cho E.-J., Bae H.-J. Hydrolysis Patterns of Xylem Tissues of Hardwood Pretreated With Acetic Acid and Hydrogen Peroxide // *Frontiers in Energy Research*. 2020. Vol. 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00034>.
82. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63(1). Pp. 229–242. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01244-9>.

Поступила в редакцию 19 апреля 2024 г.

После переработки 20 ноября 2024 г.

Принята к публикации 20 ноября 2024 г.

Borovkova V.S.^{1,2*}, Malyar Yu.N.^{1,2} METHODS FOR ISOLATION OF WOOD HEMICELLULOSES (REVIEW)

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, bing0015@mail.ru

² Siberian Federal University, Svobodny ave., 79/4, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The general global trend of transition to a carbon-neutral economy is updating research on deep processing of renewable organic raw materials. The most popular direction in this area is the processing of lignocellulosic biomass (LCB) for the production of valuable chemical products. Hemicelluloses are an important class of plant biopolymers consisting of different monosaccharide units depending on the type of LCB and the method of their extraction. These biopolymers are receiving more attention because they exhibit a wide range of biological and pharmacological activities, such as antitumor, immunomodulatory, antimicrobial, antioxidant, anticoagulant, which makes them one of the most promising targets in the biomedical and pharmaceutical fields. However, hemicelluloses are widely distributed in nature and can be found in various sources, such as plants, microorganisms, algae and animals. This scientific article provides an overview of the structural diversity and isolation methods of hemicelluloses, the understanding of which is critical for their full potential use in various fields, including biomedical fields. A description is also provided of the dependence of the structural differences of polysaccharides on the sources of their content, and the advantages and disadvantages of various isolation procedures are described.

Keywords: plant raw materials, woody biomass, hemicelluloses, chemical isolation methods.

For citing: Borovkova V.S., Malyar Yu.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 46–63. (in Russ.). DOI: [10.14258/jcprn.20240415090](https://doi.org/10.14258/jcprn.20240415090).

References

1. Sun X.-F., Wang H.-h., Jing Z.-x., Mohanathas R. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 92(2), pp. 1357–1366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.032>.
2. Li J., Liu Z., Feng C., Liu X., Qin F., Liang C., Bian H., Qin C., Yao S. *Bioresource Technology*, 2021, vol. 333. 125107. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125107>.
3. Lu Y., He Q., Fan G., Cheng Q., Song G. *Green Processing and Synthesis*, 2021, vol. 10(1), pp. 779–804. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0065>.

* Corresponding author.

4. Gallina G., Alfageme E.R., Biasi P., García-Serna J. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 247, pp. 980–991. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.155>.
5. Zhu H., Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116(16), pp. 9305–9374. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00225>.
6. Khan A., Alamry K.A., Asiri A.M. *ChemistrySelect*, 2021, vol. 6(2), pp. 154–176. <https://doi.org/10.1002/slct.202003978>.
7. Jayawardena B., Pandithavidana D., Sameera W. *Polysaccharides in Solution: Experimental and Computational Studies*. 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69863>.
8. Seidl P.R., Goulart A.K. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2016, vol. 2, pp. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2016.09.003>.
9. Huang L.Z., Ma M.G., Ji X.X., Choi S.E., Si C. *Front Bioeng Biotechnol.*, 2021, vol. 9, 690773. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.690773>.
10. Fu L., Liu S., Li S., Li Y., Ma M. *Paper and Biomaterials*, 2017, vol. 2(3), pp. 1–11. <https://doi.org/10.26599/PBM.2017.9260015>.
11. Kapu N., Trajano H. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014, vol. 8, pp. 857–870. <https://doi.org/10.1002/bbb.1517>.
12. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Song X.-L., Sun R.-C. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 111, pp. 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.099>.
13. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov*. [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, 1999, 629 p. (in Russ.).
14. Le Floch A., Jourdes M., Teissedre P.-L. *Carbohydrate Research*, 2015, vol. 417, pp. 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003>.
15. Kushwaha J., Singh R. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, vol. 152, 110721. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110721>.
16. Gladysheko Y. *Extraction of hemicelluloses by acid catalyzed hydrolysis: Bachelor's Thesis*. Imatra, 2011, 45 p.
17. Rana A.K., Mostafavi E., Alsanie W.F., Siwal S.S., Thakur V.K. *Industrial Crops and Products*, 2023, vol. 194, 116331. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116331>.
18. Thomas P., Duolikun T., Rumjat N.P., Moosavi S., Lai C.W., Bin Johan M.R., Fen L.B. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, vol. 110, 103884. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884>.
19. Mishra R.K., Sabu A., Tiwari S.K. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, vol. 22(8), pp. 949–978. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>.
20. Peng F., Peng P., Xu F., Sun R.-C. *Biotechnology Advances*, 2012, vol. 30(4), pp. 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.
21. Laine C., Harlin A., Hartman J., Hyvärinen S., Kammiovirta K., Krogerus B., Pajari H., Rautkoski H., Setälä H., Sievänen J., Uotila J., Vähä-Nissi M. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 44, pp. 692–704. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.033>.
22. Mikkonen K.S., Tenkanen M. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, vol. 28(2), pp. 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.012>.
23. Timell T.E. *Wood Science and Technology*, 1967, vol. 1(1), pp. 45–70. <https://doi.org/10.1007/BF00592255>.
24. Qaseem M.F., Shaheen H., Wu A.-M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 144, 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
25. Medvedeva Ye., Babkin V., Ostroukhova L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2003, no. 1, pp. 27–37. (in Russ.).
26. Dion C., Chappuis E., Ripoll C. *Nutr Metab.*, 2016, vol. 13(28), article 28. <https://doi.org/10.1186/s12986-016-0086-x>.
27. Odonmažig P., Ebringerová A., Machová E., Alföldi J. *Carbohydrate Research*, 1994, vol. 252, pp. 317–324. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)90028-0).
28. Ponder G.R., Richards G.N. *Carbohydrate Polymers*, 1997, vol. 34(4), pp. 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00099-4).
29. Mohnen D. *Current Opinion in Plant Biology*, 2008, vol. 11(3), pp. 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006>.
30. Fry S.C. *Biochem. Soc. Symp.*, 1994, vol. 60, pp. 5–14.
31. Kulkarni A.R., Pattathil S., Hahn M.G., York W.S., O'Neill M.A. *Industrial Biotechnology*, 2012, vol. 8(4), pp. 222–229. <https://doi.org/10.1089/ind.2012.0014>.
32. Derville-Pinel G., Tran V., Saulnier L. *Carbohydrate Polymers*, 2004, vol. 55(2), pp. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.09.004>.
33. Talebnia F., Karakashev D., Angelidaki I. *Bioresour Technol.*, 2010, vol. 101(13), pp. 4744–4753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.080>.
34. Vieira F., Santana H.E.P., Silva D.P., Ruzene D.S. *BioEnergy Research*, 2023, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10563-6>.
35. Başar İ.A., Perendeci N.A. *Energy*, 2021, vol. 225, 120324. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120324>.
36. Zhang Y., Virjamo V., Sobuj N., Du W., Yin Y., Nybakken L., Guo H., Julkunen-Tiitto R. *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 634, pp. 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.344>.
37. Sjöström E., Alén R. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer Science & Business Media, 1998.

38. Anthony A., Jonas B. *Biotechnological Applications of Biomass*. IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93607>.
39. Guerriero G., Hausman J.F., Strauss J., Ertan H., Siddiqui K.S. *Engineering in life sciences*, 2016, vol. 16(1), pp. 1–16. <https://doi.org/10.1002/elsc.201400196>.
40. Loow Y.-L., Wu T.Y., Tan K.A., Lim Y.S., Siow L.F., Jahim J.M., Mohammad A.W., Teoh W.H. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2015, vol. 63(38), pp. 8349–8363. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01813>.
41. Chen H., Liu J., Chang X., Chen D., Xue Y., Liu P., Lin H., Han S. *Fuel Processing Technology*, 2017, vol. 160, pp. 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>.
42. Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 32, pp. 713–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>.
43. Egüés I., Sanchez C., Mondragon I., Labidi J. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 103(1), pp. 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.139>.
44. Mohtar S.S., Tengku Malim Busu T.N.Z., Md Noor A.M., Shaari N., Mat H. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 166, pp. 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.102>.
45. Hsu T.-C., Guo G.-L., Chen W.-H., Hwang W.-S. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101(13), pp. 4907–4913. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.009>.
46. Marcotullio G., Krisanti E., Giuntoli J., de Jong W. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102(10), pp. 5917–5923. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.092>.
47. Geddes C.C., Peterson J.J., Roslander C., Zacchi G., Mullinnix M.T., Shanmugam K.T., Ingram L.O. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101(6), pp. 1851–1857. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.070>.
48. Linde M., Jakobsson E.-L., Galbe M., Zacchi G. *Biomass and Bioenergy*, 2008, vol. 32(4), pp. 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.013>.
49. Sassner P., Mårtensson C.-G., Galbe M., Zacchi G. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99(1), pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.039>.
50. Yang B., Wyman C.E. *Biofuels*, 2008, vol. 2.
51. Amin F.R., Khalid H., Zhang H., Rahman S.U., Zhang R., Liu G., Chen C. *AMB Express*, 2017, vol. 7(1), p. 72. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4>.
52. Dafchah M.N., Acharya B. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04383-7>.
53. Wang J., Minami E., Kawamoto H. *Journal of Wood Science*, 2021, vol. 67(1), p. 3. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01936-6>.
54. Carvalheiro F., Duarte L.C., Girio F.M. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2008, vol. 67, pp. 849–864.
55. Hamelinck C.N., Hooijdonk G.V., Faaij A.P. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 28(4), pp. 384–410. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>.
56. Galbe M., Zacchi G. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, vol. 59(6), pp. 618–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>.
57. Cheng H.-l., Zhan H.-y., Fu S., Lucia L.A. *Bioresources*, 2011, vol. 6, pp. 196–206. <https://doi.org/10.1537/biores.6.1.196-206>.
58. Chen J., Jia T., Yang G., He M. *Journal of Korea TAPPI*, 2017, vol. 49(2), pp. 30–40. <https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2017.04.49.2.30>.
59. Geng W., Narron R., Jiang X., Pawlak J.J., Chang H.-m., Park S., Jameel H., Venditti R.A. *Cellulose*, 2019, vol. 26(5), pp. 3219–3230. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02261-y>.
60. Cao L., Yu I. K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S. *Bioresour Technol.*, 2018, vol. 269, pp. 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>.
61. Mohan M., Balaji C., Goud V.V., Banerjee T. *Journal of Solution Chemistry*, 2015, vol. 44(3), pp. 538–557. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0295-3>.
62. Zhang P., Dong S.-J., Ma H.-H., Zhang B.-X., Wang Y.-F., Hu X.-M. *Industrial Crops and Products*, 2015, vol. 76, pp. 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.037>.
63. da Costa Lopes A.M., João K.G., Bogel-Łukasik E., Roseiro L.B., Bogel-Łukasik R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, vol. 61(33), pp. 7874–7882. <https://doi.org/10.1021/jf401980p>.
64. da Silva S.P.M., da Costa Lopes A.M., Roseiro L.B., Bogel-Łukasik R. *RSC advances*, 2013, vol. 3(36), pp. 16040–16050. <https://doi.org/10.1039/C3RA43091J>.
65. Yuan L., Hong P., Hu L., Yu R., Peng W., Ruan R., Xia Q., Zhang Y., Liu A.-h. *BioResources*, 2019, vol. 14(1), pp. 2097–2112. <https://doi.org/10.1537/biores.14.1.2097-2112>.
66. da Costa Lopes A.M., João K.G., Morais A.R.C., Bogel-Łukasik E., Bogel-Łukasik R. *Sustainable Chemical Processes*, 2013, vol. 1(1), p. 3. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-3>.
67. Anugwom I., Mäki-Arvela P., Virtanen P., Willför S., Sjöholm R., Mikkola J.P. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87(3), pp. 2005–2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.006>.
68. Lan W., Liu C.-F., Sun R.-C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59(16), pp. 8691–8701. <https://doi.org/10.1021/jf201508g>.
69. da Costa Lopes A.M., Lins R.M., Rebelo R.A., Łukasik R.M. *Green Chemistry*, 2018, vol. 20(17), pp. 4043–4057. <https://doi.org/10.1039/C8GC01763H>.
70. Chen L., Sharifzadeh M., Mac Dowell N., Welton T., Shah N., Hallett J.P. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16(6), pp. 3098–3106. <https://doi.org/10.1039/C4GC00016A>.

71. Wi S.G., Cho E.J., Lee D.-S., Lee S.J., Lee Y.J., Bae H.-J. *Biotechnology for Biofuels*, 2015, vol. 8(1), p. 228. DOI: 10.1186/s13068-015-0419-4.
72. Hu M., Chen J., Yu Y., Liu Y. *Molecules*, 2022, vol. 27(19). <https://doi.org/10.3390/molecules27196359>.
73. Yin D., Jing Q., AlDajani W.W., Duncan S., Tscherner U., Schilling J., Kazlauskas R.J. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102(8), pp. 5183–5192. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.079>.
74. Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2000, vol. 84, pp. 111–127. <https://doi.org/10.1385/abab:84-86:1-9:111>.
75. Bragatto J., Segato F., Squina F.M. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 51, pp. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.062>.
76. An Q., Bu J., Cheng J.-R., Hu B.-B., Wang Y.-T., Zhu M.-J. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45(55), pp. 30211–30221. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.069>.
77. Luo M., Tian D., Shen F., Hu J., Zhang Y., Yang G., Zeng Y., Deng S., Hu Y. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019, vol. 9(2), pp. 321–331. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0364-0>.
78. Duan X., Zhang C., Ju X., Li Q., Chen S., Wang J., Liu Z. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 140, pp. 363–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.101>.
79. Hao X., Wen P., Wang J., Wang J., You J., Zhang J. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 297, 122349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122349>.
80. Yang M., Xu M., Nan Y., Kuitinen S., Kamrul Hassan M., Vepsäläinen J., Xin D., Zhang J., Pappinen A. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 257, pp. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.072>.
81. Lee D.-S., Lee Y.-G., Song Y., Cho E.-J., Bae H.-J. *Frontiers in Energy Research*, 2020, vol. 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00034>.
82. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. *Topics in Catalysis*, 2020, vol. 63(1), pp. 229–242. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01244-9>.

Received April 19, 2024

Revised November 20, 2024

Accepted November 20, 2024

Сведения об авторах

Боровкова Валентина Сергеевна – младший научный сотрудник, bing0015@mail.ru

Малый Юрий Николаевич – старший научный сотрудник, yumalyar@gmail.com

Information about authors

Borovkova Valentina Sergeevna – Junior Researcher, bing0015@mail.ru

Malyar Yuriy Nikolaevich – Senior Researcher, yumalyar@gmail.com