

ЦЕЛЛОЛИГНИНОВЫЙ ОСТАТОК ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ.

О Н.Н. Трофимова, В.А.Бабкин

УДК 664.162.6

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского
Сибирского отделения Российской Академии наук, г. Иркутск

Проведено исследование химического состава лигноцеллюлозного остатка древесины лиственницы с целью его использования в технологии получения кристаллической глюкозы. Изучен состав продуктов взрывного гидролиза лигноцеллюлозного сырья. Показано, что данный способ может быть перспективен для предгидролизной обработки лигноцеллюлозного комплекса для быстрого и эффективного удаления нецеллюлозных полисахаридов. Предложена лабораторная схема кислотного гидролиза целлюлозы с получением в качестве промежуточного продукта инвертируемых полисахаридов с выходом до 90% от веса абсолютно сухой целлюлозы. Проведена оптимизация параметров процесса инверсии промежуточного продукта. Получены гидролизаты, содержание глюкозы в которых достигает 15 %. Изучен метод солевой кристаллизации глюкозы через ее комплексное соединение с хлористым натрием. Полученные данные положены в основу разработки технологии выделения кристаллической глюкозы из целлолигнинового остатка древесины лиственницы.

The research of a chemical composition of the cello lignine residue of a larch wood have been made with the purpose of his usage in technology of obtaining of a crystalline glucose. The investigation of products of an steam hydrolysis of the rest have been studied. Was founded, that this method can be perspective for pre-hydrolyze processing of a cello lignine complex for fast and effective deleting of not cellulose polysaccharides. The laboratory scheme of a lead-acid hydrolysis of cellulose with obtaining as an intermediate product of inverted polysaccharides with an output up to 90 % was offered. The optimization of parameters of process of inverse of an intermediate product was conducted. The hydrolysates was obtained, the contents of a glucose in which one reaches 15 %. The method of a saline crystallization of a glucose through its complex compound with sodium chloride was studied. The obtained data was trusted to in the basis of mining of technology of preparation of a crystalline glucose from of the cello lignine residue of a larch wood.

Введение

Биомасса лиственниц сибирской и даурской (*Larix sibirica*, *L. dahurica*) на протяжении последних нескольких десятков лет привлекает к себе пристальное внимание исследователей как уникальный источник практически ценных биологически активных веществ - дигидрокверцетина и арабиногалактана. После их извлечения из сырья, согласно технологии переработки биомассы лиственницы, разработанной в лаборатории химии древесины ИРИХ СО РАН [2], остается лигноцеллюлозный остаток, доля которого во всем объеме биомассы составляет 50-60 %. В связи с разработкой комплексной безотходной технологии переработки биомассы лиственницы становится актуальной проблема рационального использования этого остатка. Химический состав

лигноцеллюлозного остатка представлен частично обессмоленным комплексом холоцеллюлозы (с преимущественным содержанием целлюлозы) и лигнина. Кислотный гидролиз целлюлозы дает возможность получать глюкозу - ценный пищевой и медицинский продукт, выполняющий важную физиологическую роль в метаболизме живых организмов.

Данная работа посвящена разработке научных основ новой технологии получения глюкозных сиропов из целлолигнинового остатка древесины лиственницы и выделения из них кристаллической глюкозы. В рамках этой разработки была предложена лабораторная схема получения кристаллической глюкозы при кислотном гидролизе трудногидролизующих полисахаридов (целлюлозы), Низкотемпературный гидролиз целлюлозы

проводится концентрированной серной кислотой, это позволяет получать высокий выход сахара в гидролизатах при минимальном содержании продуктов его распада.

В традиционных технологиях переработки древесины на глюкозу большую проблему представляла стадия нейтрализации кислоты и последующие процессы деминерализации нейтрализаторов [7]. Эта стадия требовала дополнительных затрат в виде специфического оборудования, материалов, энергоресурсов, что в целом отрицательно сказалось на технологических параметрах всего процесса. Одним из основных преимуществ предлагаемой нами схемы является исключение стадии нейтрализации кислоты, что позволит значительно сократить и упростить производственный цикл.

Для выделения кристаллической глюкозы из сиропов нами были исследованы и опробованы возможности метода солевой кристаллизации глюкозы. Глюкоза из пересыщенных растворов выделяется в виде комплекса $(\text{QH}^+\text{C}^-\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ с образованием крупных хорошо оформленных кристаллов. В определенных условиях происходит разложение кристаллов с выделением в твердую фазу либо кристаллической глюкозы, либо хлористого натрия [9].

Большой практический интерес представляет исследование способов повышения эффективности гидролиза полисахаридов лигноцеллюлозного остатка древесины. Одним из таких способов в настоящее время является автовзрывной гидролиз, который позволяет экономично и абсолютно экологически безвредно разложить лигноцеллюлозный материал на его составные компоненты - лигнин, гемицеллюлозу и целлюлозу [4]. Нами было проведено исследование процесса автовзрывного гидролиза целлюлигнинового остатка древесины лиственницы и химическое изучение продуктов гидролиза. Данный способ предобработки древесного сырья может быть перспективен для получения кристаллической глюкозы.

Для определения химического состава исходного сырья использовали частично обессмоленную щепу древесины лиственницы, из которой путем этилацетатной экстракции и обработки горячим водяным паром извлечены смолистые, фенольные и водорастворимые вещества. Размеры частиц щепы 25x15x5 мм.

Для гидролиза использовали беленую целлюлозу с Байкальского ЦБК, (Р) 573, зола 1,1 % от веса абсолютно сухого сырья (а.с.с.), влажность 3 % от веса а.с.с. Гидролиз целлюлозы проводили 72 % серной кислотой с гидромодулем 1:3 при комнатной температуре в течение 1 часа. Продукты гидролиза - инвертируемые полисахариды (ИПС) - высаживали 5-ти кратным объемом этанола, кислый спирт декантировали с осадка, осадок фильтровали на воронке Бюхнера и промывали спиртом до нейтральной реакции

последней промывной порции. Продукт сушили на воздухе до влажности 6 % от веса а.с.с. Остаточное содержание кислот в водном растворе ИПС определяли титрованием с 1н HCl [5]. Инверсию проводили 0,75-1,5% HCl, гидромодуль 1:30 в интервале температур 100-170° С, с продолжительностью инверсии 0,25-3,0 ч. Потенциальное содержание редуцирующих веществ (РВ) в гидролизатах определяли инверсией водорастворимых полисахаридов 5 % серной кислотой [13]. Для нейтрализации соляной кислоты использовали 20 % NaOH. В нейтрализате (рН 4-5) определяли количественное содержание глюкозы методом ВЭЖХ. Условия хроматографирования: прибор Милихром-^А (г.Орел), стальная колонка 120x2 мм, сорбент Силасорб NH₂, 8 мкм, эффективность колонки 5100 т.т., элюент ацетонитрил:вода (8:2, об.), скорость потока 100 мкл/мин. Детектор - рефрактометр. Для количественного определения содержания глюкозы в гидролизатах и сиропах строили калибровочный график. Содержание NaCl в нейтрализатах определяли по методу Мора [15]. Кристаллизацию глюкозы с NaCl проводили по методике [10]. ИК-спектры записывали на приборе IFS25 в таблетке KBr. ИК- спектр ИПС (ν , см⁻¹): 3450 (ОН), 2923 (С-Н, валент.), 1063 (С-О-С, валент.), 650-700 (плечо). ИК -спектр целлюлозы: (ν , см⁻¹): 3300 (ОН), 2900 (С-Н, валент.), 1036, 1112, 1162 (С-О-С, валент.), 750-800 (плечо).

Для взрывного автогидролиза использовали целюлигниновый остаток древесины лиственницы с размером частиц 25x15x5 мм. Автовзрывной гидролиз проводили в специальном автоклаве емкостью 200 мл, позволяющем проводить быструю декомпрессию реактора (паровой взрыв). Условия гидролиза: температура 200 и 220°С, время 2 и 5 мин. Лигноцеллюлозный остаток промывали водой (100° С), получая при этом жидкую фазу и твердую фазу - лигноцеллюлозный остаток. Продукты гидролиза анализировали по общепринятым в химии древесины методикам [12].

Обсуждение результатов.

Известно, что химический состав древесины лиственницы существенно отличается от состава других хвойных пород высоким содержанием водорастворимых веществ, представленных, главным образом, гидрофильным полисахаридом арабиногалактаном. Содержание остальных химических компонентов в лиственнице так же может варьировать в зависимости от места произрастания, сезонности и некоторых других факторов [11].

Объектом данного исследования является целлюлигниновый остаток древесины лиственницы, который образуется при химической переработке щепы древесины лиственницы согласно технологии получения дигидрокверцетина и арабиногалактана. Нами

был детализован его химический состав и проведено сравнение с составом исходного сырья. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Как видно из приведенных данных, исследованные образцы содержат меньше экстрактивных веществ по сравнению с исходным сырьем. При этом относительное содержание холоцеллюлозы (углеводного комплекса), наоборот, увеличивается. Так, в целлюлигниновом остатке определено содержание холоцеллюлозы

(без водорастворимых экстрактивных веществ) 53,7 % от веса а.с.с., тогда как исходной древесине лиственницы содержание холоцеллюлозы - 40 % от веса а.с.с. (без учета водорастворимых веществ) [3]. Таким образом, целлюлигниновый остаток представляет собой значительно «обогащенное» полисахаридами сырье, что обуславливает его технологическую привлекательность.

Таблица 1 - Содержание экстрактивных веществ в древесине лиственницы и в целлюлигниновом остатке (% от веса а.с.с.)

Образцы	Экстрактивные вещества (спирто-толуольн. экстракция)	Водораство-римые вещества	Фракция раств. в гексане	Фракция раств. в этилацетате
Древ. №1	5,2	21,3	1,1	4,1
Древ. №2	4,7	22,1	0,9	3,6
Остат. №1	3,8	19,2	0,8	2,8
Остат. №2	3,2	20,3	0,4	2,8

Относительно качественного состава холоцеллюлозного комплекса древесины лиственницы, в частности его гемицеллюлозной части систематические

данные в литературе носят весьма разрозненный характер. Некоторые авторы к гемицеллюлозам (полиозам) относят пентозаны, гексозаны, полиурониды, в том числе и арабиногалактан [3,16], другие относят арабиногалактаны в группу водорастворимых экстрактивных веществ [1,17]. В любом случае при качественной и количественной оценке содержания гемицеллюлоз в сырье приходится учитывать и соотносить химическую природу полисахарида с технологией его выделения. Вероятно, под гемицеллюлозами в древесине лиственницы следует понимать такие полисахариды, как 4-0-метилглюкуроноарабосиланы и галактоглюкоманнаны [3], а к водорастворимым экстрактивным веществам следует отнести арабиногалактан [1]. Оставшаяся часть холоцеллюлозы представлена собственно целлюлозой.

С целью повышения доступности целлюлозы для гидролитических процессов, а также освобождения от нецеллюлозных полисахаридов (гемицеллюлоз) было проведено

исследование поведения компонентов лигноцеллюлозного комплекса при паровзрывном гидролизе и оценка способности продуктов к дальнейшему кислотному гидролизу.

При паровом взрыве происходит дезацетилировании гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты и их гидролиз до моно- и дисахаридов, частично деполимеризуется лигнин и разрушаются лигноуглеводные связи. Целлюлоза частично деструктурируется, что сопровождается уменьшением ее средней

полимеризации и некоторым возрастанием индекса кристалличности [4]. При паровзрывном гидролизе древесины образующиеся продукты реакции можно легко разделить на отдельные, условно чистые компоненты. Так, разделение полученных после гидролиза продуктов осуществляется путем промывания водой твердого целлюлигнинового остатка. При этом в водную фракцию переходят углеводы (олигомеры и моносахара), основную массу которых составляют продукты гидролиза гемицеллюлоз (более 90% гемицеллюлоз), в твердом остатке, главным образом остается целлюлоза и лигнин.

Для автовзрывного гидролиза использовали щепу целлюлигнинового остатка древесины лиственницы, предварительно проэкстрагированную горячей водой (100° С, 5 часов, выход водорастворимых веществ 15 % от веса а.с.с.), для которой были определены следующие характеристики: содержание холоцеллюлозы 53,7 % от веса а.с.с., лигнина - 28,9 % от веса а.с.с., влажность 6 % от веса а.с.с. Гидролиз проводили с использованием каталитических добавок серной кислоты и без таковых.

Данные по количественному выходу нелетучих продуктов реакции в условиях различной обработки представлены в таблице 2. Во всех опытах наблюдалась общая закономерность, когда с увеличением выхода водорастворимых веществ уменьшается относительное содержание твердого остатка в исходной щепе. Прирост сухого вещества с повышением жесткости условий гидролиза щепы обусловлен увеличением выхода водорастворимых веществ, образующихся при частичном разрушении лигноуглеводных связей, деполимеризации части лигнина и целлюлозы. В данном случае можно так же говорить и о повышении степени удаления из

лигноцеллюлозного остатка неглюкозных Сахаров, таких как арабиноза, галактоза, а также присутствующих в небольших количествах в древесине лиственницы маннозы и ксилозы (по данным ТСХ-анализа). С точки зрения использования лигноцеллюлозного остатка для получения высококачественных глюкозных сиропов это обстоятельство имеет немаловажное значение. При этом становится очевидно, что снижение потерь целлюлозы за счет ее частичного

гидролиза в условиях парового взрыва, в целом, будет способствовать повышению конечного выхода глюкозы.

С введением серной кислоты в реакционную среду происходит повышение гидролитической активности системы. Это так же отражается на увеличении выхода водорастворимых продуктов гидролиза и уменьшении относительного веса целлюлознолигнинового остатка.

Таблица 2 - Выход нелетучих продуктов паровзрывного гидролиза целлюлознолигнинового остатка древесины лиственницы (% от веса а.с.с.)

№ опыт ов	Условия проведения паровзрывного гидролиза	Сухое вещество в жидкой фазе	Твердый остаток
1.	0,5% H ₂ SO ₄ , 200°C, 2 мин	21,6	61,2
2.	0,5% H ₂ SO ₄ , 200°C, 5 мин	24,9	52,1
3.	0,5% H ₂ SO ₄ , 220°C, 2 мин	28,5	57,3
4.	0,5% H ₂ SO ₄ , 220°C, 5 мин	30,7	46,6
5.	H ₂ O, 200°C, 2 мин	9,1	79,7
6.	H ₂ O, 220°C, 2 мин	10,6	76,7
7.	H ₂ O, 200°C, 5 мин	19,7	46,3

Твердый целлюлознолигниновый остаток после паровзрывного гидролиза анализировался на содержание в нем холоцеллюлозы, ос-целлюлозы, лигнина. О поведении гемицеллюлоз в процессе парового взрыва можно судить по

косвенным данным, принимая во внимание разницу в содержании холоцеллюлозы и ос-целлюлозы в образцах. Данные по количественному содержанию компонентов представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав лигноцеллюлозного остатка после паровзрывного гидролиза (% от веса а.с.с.)

№ опытов*	Холоцеллюлоза	Гемицеллюлоза	ос-Целлюлоза	Кислотонерастворимый лигнин
1.	53,9	17,3	36,6	48,1
2.	54,6	20,0	34,6	50,1
3.	45,5	21,1	24,4	51,8
4.	36,4	24,6	11,8	65,3
5.	64,9	20,2	44,7	40,5
6.	53,9	15,5	38,4	46,1
7.	61,0	21,8	39,2	42,7

*- № опытов соответствуют таковым в таблице 2.

Во всех образцах содержание холоцеллюлозы уменьшается по мере увеличения продолжительности обработки и температуры процесса. Это обусловлено увеличением скорости и глубины гидролиза по мере увеличения каталитической активности системы, т.е. с увеличением концентрации иона гидроксония (H₃O⁺), катализирующего расщепление гликозидных связей в полисахаридах. Содержание лигнина (кислотонерастворимого) в образцах повышается, это связано с образованием так называемого «псевдолигнина» [6]. Как и следовало ожидать, гемицеллюлозы в большей степени подвержены гидролитической деструкции, чем сама целлюлоза. Таким образом,

обработка лигноцеллюлозного остатка древесины лиственницы способствует увеличению степени извлечения гемицеллюлоз и повышает относительное содержание целлюлозы в сырье. Это позволяет прогнозировать перспективность применения данного метода как способа предобработки лигноцеллюлозного остатка для получения чистых глюкозных сиропов.

В предложенной нами лабораторной схеме (Рисунок 1) для получения кристаллической глюкозы была использована промышленная целлюлоза со средней степенью полимеризации 537. Гидролиз целлюлозы проводили 72 % серной кислотой при комнатной температуре в течении 1 часа, периодически перемешивая гидролизат-массу, при этом полное растворение целлюлозы происходит уже в

течении первых 15 минут. Увеличение времени гидролиза до 2 и до 3 часов не оказывает существенного влияния на конечный выход продукта, который составляет 80-90 % от веса а.с.целлюлозы

Продукт условно назван нами инвертируемые полисахариды (ИПС), поскольку это название отражает его дальнейшее место в технологической схеме. Выделение продукта проводится путем осаждения его из этилового спирта. В реакционную массу добавляется 5-кратный объем спирта, и после формирования осадка удаляется декантированием. Осадок несколько раз промывается спиртом до нейтральной реакции последней промывной порции. Продукт высушивается на воздухе до влажности 6 %.

Согласно литературным данным при низкотемпературном гидролизе целлюлозы концентрированными кислотами происходит деструкция целлюлозы с образованием водорастворимых продуктов [14]. Состав этих продуктов разнообразен и может содержать относительно высокомолекулярную часть целлюлозы (кристаллические участки целлюлозы), целлодекстрины со степенью полимеризации от 7 до 50-60, олигомеры, состоящие из 3-5 мономерных остатков и глюкозу и каждый раз значительно варьировать от условий гидролиза. В основном, для этого продукта используется название гидратцеллюлоза, встречается и название амилоид [14].

Продукт характеризуется хорошей растворимостью в воде и в водных растворах щелочей и более низкой по сравнению с исходной целлюлозой степенью полимеризации. В ИК-спектре продукта отсутствуют полосы поглощения 1112, 1162 см⁻¹, которые характерны для спектров высокоупорядоченной структуры целлюлозы [14].

Остаточное содержание серной кислоты в водном растворе ИПС, определенное по методике [5] составляет 0,22 %. Таким образом, из продуктов гидролиза удаляется 98 % кислоты, взятой для гидролиза.

Водный раствор инвертируемых полисахаридов (гидромодуль 1:30) подвергли инверсии с 0,75-1,5% соляной кислотой для перевода олигомеров и целлодекстринов в мономерные сахара. Результаты оптимизации параметров процесса приведены в таблице 4.

Потенциальный выход глюкозы при инверсии 5 % серной кислотой при 100 °С в течение 5 часов составляет 1,5 % в гидролизате, что соответствует выходу глюкозы 82 % от веса а.с.целлюлозы.

Согласно полученным результатам существенное влияние на процесс инверсии продукта оказывает температурный фактор. Так при увеличении температуры до 170 °С увеличивается концентрация сахара в растворе, его выход становится близким к потенциальному (1,5 %). При этом значительно сокращается и продолжительность гидролиза, однако при увеличении времени с 15 до 20 минут несколько снижается и выход глюкозы (до 1,2 %). Это объясняется частичным распадом сахара при данных условиях. Таким образом, процесс инверсии предпочтительнее проводить при повышенной температуре, это позволяет значительно сократить время и повысить выход глюкозы.

Для получения глюкозы из водного раствора необходимо создать условия для ее кристаллизации. Кристаллизацию глюкозы можно проводить как методом прямой кристаллизации так и методом солевой кристаллизации [8]. Последний имеет ряд существенных преимуществ перед прямой кристаллизацией глюкозы. Суть метода заключается в том, что глюкоза имеет способность при кристаллизации образовывать с хлористым натрием комплексное соединение состава (C₆H₁₂O₆)₂NaCl·H₂O. Это соединение обладает высокой кристаллизационной способностью, которая обуславливается очевидно хлористым натрием и способностью при определенных условиях распадаться на составляющие его компоненты - глюкозу и хлористый натрий.

Комплексное соединение глюкозы с хлористым натрием довольно хорошо выкристаллизовывается из растворов относительно низкого качества, а из растворов высокого качества позволяет в большей степени исчерпывать глюкозу, чем это достигается прямой кристаллизацией. В процессе кристаллизации можно получать крупные кристаллы, легко поддающиеся отделению от межкристалльного раствора.

Процесс кристаллизации можно вести подобно кристаллизации сахарозы в вакуум-выпарных аппаратах, что позволяет во много раз сократить время кристаллизации и исключить применение кристаллизаторов [8].

Таблица 4 - Зависимость количественного выхода ПВ (% от веса а.с.целлюлозы) от условий инверсии ИПС

№ опытов	Инверсия			ПВ (%) в гидролизате
	Время (мин.)	Концентрация кислоты (об.%)	температура (°С)	
1	180	0,75	100	0,34
2	180	1,5	100	0,48
3	15	0,1	170	1,57
4	20	0,1	170	1,17

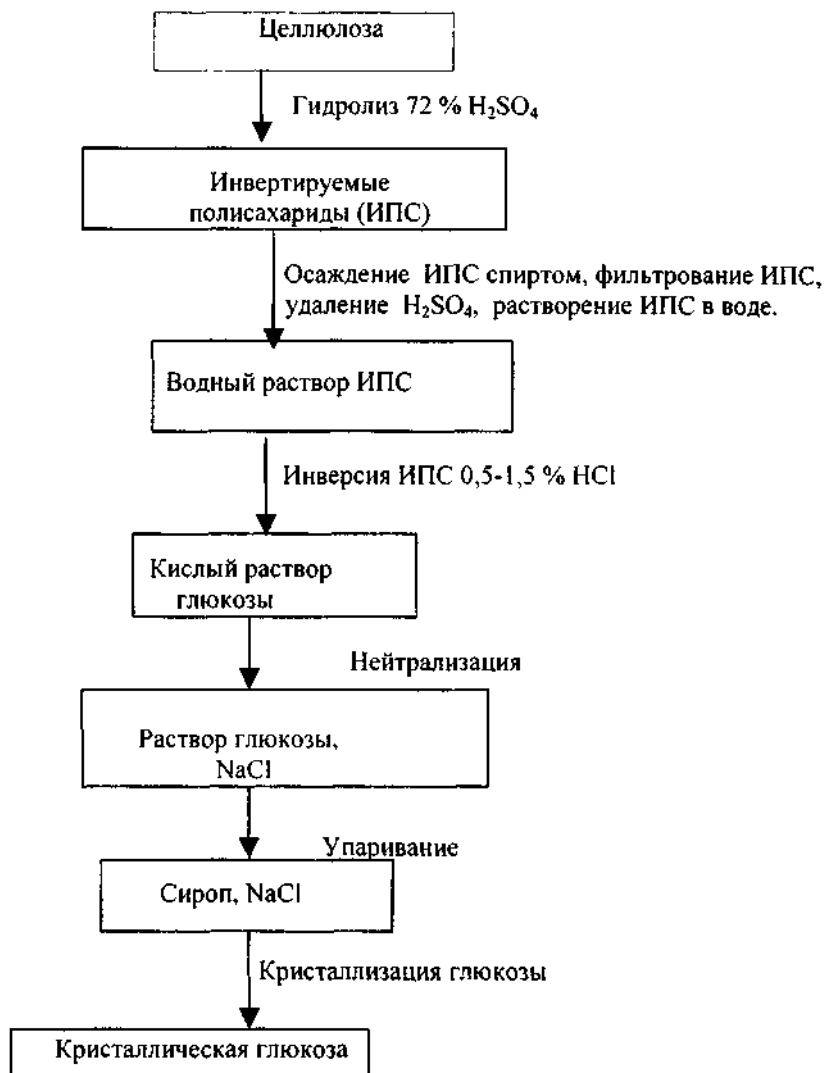


Рисунок 1- Схема выделения кристаллической глюкозы из целлюлозы.

Согласно данным [10] образование комплексного соединения глюкозы с хлористым натрием происходит при соотношении исходных компонентов глюкоза/ $NaCl$ (весовые части) в интервале от 5 до 1,6. При кристаллизации этих искусственных смесей успешно происходит образование кристаллов комплексного соединения. При разложении кристаллов в условиях [9] происходит образование кристаллической глюкозы с выходом до 70 % от веса кристаллов комплексного соединения, при этом хлористый натрий и небольшая часть глюкозы переходит в межкристальный раствор.

Для исследования процесса кристаллизации глюкозы с хлористым натрием были проведены опыты с искусственными смесями. Состав смесей и результаты кристаллизации приведены в таблице 5.

Кристаллы комплексного соединения были подвергнуты разложению при температуре воды

12,9 ° C в течение 30 мин [9]. При разложении кристаллов, полученных в результате опыта №1 выход глюкозы составил 52,1 % от веса кристаллов, взятых на разложение, а в опыте №2 выход глюкозы несколько оказался ниже - 43,8 %.

Полученные данные легли в основу оптимизации процесса кристаллизации комплексного соединения глюкозы с хлористым натрием из сиропов и используются для дальнейшей разработки схемы получения кристаллической глюкозы из целлолигнинового остатка древесины лиственницы.

Заключение.

В результате исследований было показано, что целлолигниновый остаток древесины лиственницы представляет собой «обогащенное» полисахаридами сырье, которое путем кислотного гидролиза можно перерабатывать в глюкозу, ценный пищевой и медицинский продукт. Исследовался процесс автоклавного гидролиза

лигноцеллюлозного остатка древесины лиственницы и было показано, что при увеличении степени извлечения гемицеллюлоз повышает относительное содержание целлюлозы в сырье. Это позволяет прогнозировать

перспективность применения данного метода как способа предобработки лигноцеллюлозного остатка для получения чистых глюкозных сиропов.

Таблица 5 - Образование кристаллов комплексного соединения глюкозы с хлористым натрием

№ опытов	Исходный раствор (%)		Комплексное соединение, (% от веса исходных глюкозы и NaCl)
	Глюкоза	NaCl	
1.	16,3	3,3	73,9
2.	16,3	10,2	68,5

Была предложена лабораторная схема получения кристаллической глюкозы при кислотном гидролизе трудногидролизуемых полисахаридов. Одним достоинств предлагаемой нами схемы является исключение стадии нейтрализации кислоты, что позволит значительно сократить и упростить технологический цикл. Как один из способов получения кристаллической глюкозы из сиропов исследовался метод солевой кристаллизации глюкозы через ее комплексное соединение с хлористым натрием.

Получены опытные данные, которые положены в основу разработки технологии выделения кристаллической глюкозы из целлолигнинового остатка древесины лиственницы.

Авторы выражают глубокую признательность д.х.н., проф. Чемерису М.М. (АлтГТУ, г.Барнаул) за содействие в проведении паровзрывного гидролиза образцов целлолигнинового остатка древесины лиственницы.

Библиографический список

1. Антоновский С.Д., Чочиева М.М., Агишева Т.И. О химическом составе и физико-химических свойствах водорастворимых гемицеллюлоз древесины лиственницы // химия древесины.-1971.-№8.-С. 141-146.
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г., Святкин Ю.К., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития.-1997.-№ 5.-С.105-115.
3. Гвоздева Э.И., Шарков В.И., Куйбина Н.И. Исследование химического состава и структуры полисахаридов гемицеллюлоз древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) и лиственницы даурской (*Larix dahurica*) // Химия древесины.- 1971.-№8.-С.35-41.
4. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины.-1987.-№5.- С.3-21.

5. Емельянова И.З. Химико-технический контроль гидролизных производств. Ленинград.: Лесная промышлен., 1976.- 328 с.

6. Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г., Эриныш П.П., Белецкие Я.Я., Якобсон Ю.К., Кузмани Г.В., Лиепиныш М.Г. Высокотемпературный автогидролиз древесины. 3. Автогидролиз березовой древесины // Химия древесины.- 1990.-№3.- С. 101 -107.

7. Кальнина В.К., Бейнарт И.И., Таубин Б.М. Рижский способ гидролиза. Рига.: Из-во АН ЛатССР, 1961.-106 с.

8. Лебедев Н.В. Производство кристаллической глюкозы из непищевого растительного сырья // Сб. Трудов ВНИИГС-1967.- Т.6. - С. 112-125.

9. Лебедев Н.В., Банникова, Любечкая М.Н. Разложение двойного соединения глюкозы с хлористым натрием при температурах ниже 28,5° // Сб. Трудов ВНИИГС- 1960.- Т.VIII- С. 170-184.

10. Лебедев Н.В., Банникова. Химическая диаграмма системы глюкоза- хлористый натрий - вода // Сб. Трудов ВНИИГС- 1960.- Т.VIII- С.126-143.

11. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пен Р.З. Комплексная переработка лиственницы М.: Лесная промышл.,1978.- 224 с.

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

13. Оконова З.О., Ведерников Н.А., Кальнина В.К. Инверсия гидролизатмассы при получении глюкозы из целлолигнина ели // Гидролизное производство. -1972.-№10.-С.6-9.

14. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.:Химия,1972.-520с.

15. Уильмс Дж. Определение анионов, (пер. с ангийск. СУ. Крейнгольда). М: Химия, 1982.- 662 с.

16. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышлен., 1988.-512 с.

17. Цветаева И.П., Юрьева М.К. О водноэкстрактивных веществах древесины лиственницы //Лесной журнал.-] 960.- №1.-С148-151.