

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ

С. В. Алеева\*, О. В. Лепилова, С. А. Кокшаров

УДК 547.992.3:541.65/.654

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН,  
Иваново, Россия; e-mail: sva@isc-ras.ru

(Поступила 5 апреля 2021)

Рассмотрены актуальные вопросы использования отходов льняного производства для получения продукции, востребованной при создании косметических средств с солнцезащитными и антиоксидантными свойствами. Получены препараты этанол-лигнина из льняной костры, а также из сырья, подвергнутого щелочной варке или биохимической модификации. Биообработка включала в себя стадию ферментативной деструкции нецеллюлозных полисахаридов с генерацией альдоз и стадию изотермической выдержки при 95 °С. Химические превращения в полимере исследованы методом ИК-Фурье-спектроскопии с разложением спектральной кривой на элементарные полосы колебаний в основных атомных группах. Анализ спектров проведен с использованием в качестве внутреннего стандарта полосы C-C-валентных колебаний ароматического кольца при 1510 см<sup>-1</sup>. В спектрах гидролизованного лигнина увеличение поглощения оксиарильных групп сочетается с возрастанием интенсивности полос валентных и деформационных колебаний C=C-связи в алкеновых фрагментах. Усиление аукохромного эффекта двойных связей, находящихся в сопряжении с ароматическим звеном, проявляется в возрастании поглощения в диапазонах ближнего УФ-излучения и видимого света. Биохимическая подготовка сырья обеспечивает исчезновение в ИК-спектрах полос двойной связи в карбонильной и алкеновой группах, что сопровождается усилением поглощения алкильных гидроксильных в 1.5–2 раза и гидроксильной группы в оксиарильных звеньях в 3–4 раза. Результаты согласуются с данными анализа биомодифицированного препарата методом дифференциальной УФ-спектроскопии и свидетельствуют об усилении фотостабилизирующей способности лигнина в сочетании с абсолютной прозрачностью в видимом диапазоне.

**Ключевые слова:** ИК- и УФ-спектроскопия, лигнин, деполимеризация, обесцвечивание.

The actual problems of using flax production waste for obtaining products which are necessary to produce cosmetics with sunscreen and antioxidant properties were studied. Preparations were obtained of ethanolignin from flax shives and raw materials that have subjected to alkaline pulping or biochemical modification. The bio-processing included the stage of enzymatic degradation of non-cellulosic polysaccharides with the generation of aldoses and stage of isothermal aging at 95°C. Chemical transformations in the polymer were studied by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) with the decomposition of spectral curve into elementary vibration bands in the main atomic groups. The analysis of the spectra was carried out using the C-C stretching vibrations in the aromatic ring at 1510 cm<sup>-1</sup> as the internal standard. In spectra of hydrolyzed lignin an increase of absorption oxyaryl groups is combined with an increase in the band intensity of valence and deformation vibrations of C=C bond in alkene fragments. The enhancement of the auxochromic effect in double bonds adjoin to the aromatic ring is manifested as the increase of absorption in the near-ultraviolet and visible light ranges. The biochemical preparation of the raw material provides the disappearance of the bands double bond in the carbonyl and alkene groups in the IR spectra. It is accompanied by strengthening in the absorption bands of alkyl hydroxyls by 1.5–2 times and hydroxyl group in the oxyaryl

---

## CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FLAX SHIVE LIGNIN UNDER THE IMPACT OF FERMENTATION PRODUCTS OF POLYSACCHARIDES

S. V. Aleeva\*, O. V. Lepilova, S. A. Koksharov (G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; e-mail: sva@isc-ras.ru)

*units by 3—4 times. The results are consistent with the data of analysis of biomodified preparation by the differential UV spectroscopy method and testify strengthening of photostabilizing ability of lignin in a combination with absolute transparency in the visible range.*

**Keywords:** IR and UV spectroscopy, lignin, depolymerization, discoloration.

**Введение.** Одним из глобальных мировых трендов в химии растительного сырья является повышение ценности вторичных продуктов и отходов производства за счет эффективных методов комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. При этом отмечают недостаточную степень использования лигнина при возможности получения на его основе ценного химического сырья и материалов [3—5], например биологически активных веществ [6], эффективно действующих антипиренов [7], заместителя высокотоксичного бисфенола А в рецептуре эпоксидных смол [8] и др. Широкие перспективы имеет развитие технологий получения препаратов нанолигнина, используемых в качестве упрочняющих и функциональных добавок в составе композитных материалов [9—11].

В последнее время возрос интерес к применению лигнина в области медицины и косметики. Свойственное лигнину проявление антиоксидантных, антибактериальных свойств и выраженной физиологической активности используется для повышения защитных функций космецевтических препаратов против патогенной агрессии, а также при создании новых средств доставки лекарственных препаратов [12—14]. Актуальна задача замены в составе солнцезащитной косметики традиционных УФ-поглотителей, таких как оксибензон, октиноксат или оксид цинка, в связи с пагубным их воздействием на морские экосистемы [15—17]. Имеются сведения о высокой эффективности УФ-экранирующего действия кремов с добавкой препаратов лигнина [18—20]. Предпочтение отдается использованию бессерного лигнина, получаемого по технологии органосольвентного выделения [21—23]. При этом деполимеризация лигнина для увеличения содержания фенольных и алифатических гидроксиллов и формирование амфифильных наносфер с локализацией фотоактивных гидрофильных центров в оболочке мицеллы приводят к усилению светозащитных и антиоксидантных свойств косметики [24—26]. Однако применение методов хемокаталитической деструкции лигнина усиливает изначально темную окраску лигнина, что осложняет использование окрашенных препаратов в составе бесцветных косметических средств. В связи с этим актуальны исследования, направленные на одновременное повышение фотостабилизирующей способности препаратов лигнина и уменьшение его цвета [27—29]. Одно из решений указанной проблемы базируется на восстановлении кратных связей, определяющих аукохромоное усиление окраски полимера. Функции редуцирующих агентов могут выполнять низкомолекулярные продукты гидролиза полисахаридных спутников лигнина [30]. Наибольшей редуцирующей способностью обладают альдозы, входящие в состав гемицеллюлозных и полиуронидных соединений льна [31, 32].

В настоящей работе проведена комплексная оценка изменений спектральных характеристик макромолекул лигнина под влиянием продуктов ферментативной деструкции полисахаридов.

**Эксперимент.** Исследованы препараты лигнина, выделенные из льняной костры путем экстракции полимера водно-этанольным раствором с содержанием этанола 60 об.% в установке автоклавного типа при 190 °С в течение 60 мин. Осаждали лигнин путем разбавления водой в присутствии абсолютного диэтилового эфира с последующей вакуумной сушкой для обезвоживания.

Модификацию полимера в структуре костры осуществляли двумя способами: щелочная варка без доступа воздуха в растворе, приготовленном на перекипяченной дистиллированной воде и содержащем (г/л): NaOH (5), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5), смачиватель на основе ионогенных и неионогенных ПАВ (1), температура 95 °С, длительность 60 мин; биохимическая модификация, базирующаяся на рекомендациях по предварительной биокатализируемой деструкции гемицеллюлоз для интенсификации процессов делигнификации растительного сырья при получении биоэтанола [33], осуществляется в две стадии — воздействие композиции гемицеллюлазных и пектолитических ферментов с подобранным соотношением деполимераз эндогенного и экзогенного (осахаривающего) действия [34] при 45 °С в течение 120 мин и подщелачивание до pH 11.0 и изотермическая выдержка при 95 °С в течение 30 мин. По окончании модификации образцы костры промывали до нейтральной реакции.

ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v (Bruker, Германия) в единицах оптической плотности *D*. Разложение спектров лигнина на гауссовы составляющие проведено с использованием программы Fityk v 0.9.8, идентификация полос — по атласу ИК-спектров поглощения полимеров [35], количественная оценка полос поглощения — по относительной оптической

плотности  $dD$  в сопоставлении с интенсивностью внутреннего стандарта, который характеризует валентные ароматические скелетные С-С-колебания при  $1510\text{ см}^{-1}$  [36]. Величина  $dD$  рассчитана по формуле  $dD = D/D^{BC}$ , где  $D$  и  $D^{BC}$  — оптическая плотность в максимумах анализируемой полосы и внутреннего стандарта. Поглощение лигнина в видимом и УФ-диапазонах измерено на спектрофотометре UNICO 2800 с использованием нейтральных и щелочных водно-диоксановых растворов.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного лигнина льняной костры, а также образцов, выделенных из модифицированного сырья. Спектры содержат совокупность полос поглощения функциональных групп в звеньях гваяцильного и *n*-кумарового типов, характерных для лигнина травянистых растений [37]. Спектр исходного полимера из льняной костры (кривая 1) целесообразно сравнить с ИК-спектром лигнина, выделенного из льняного волокна [38]. Следует отметить увеличение интенсивности полосы при  $1268\text{ см}^{-1}$ , включающей в себя поглощение валентных колебаний эфирной алкил-арильной связи между фенилпропановыми звеньями, а также меньшую интенсивность полос при  $1221$  и  $1368\text{ см}^{-1}$ , содержащих элементарные полосы поглощения фенольного гидроксила. Это свидетельствует о более высокой степени полимеризации лигнина в древесной части льняного стебля по сравнению с полимером, входящим в структуру лубяных пучков. Такой результат закономерен с учетом особенностей строения проводящих тканей (ксилемы) льна по сравнению с большинством травянистых растений и повышенной степени их одревеснения для обеспечения механической прочности стебля [39]. Это аргументирует важность предварительной деполимеризации лигнина для получения наиболее активных нанопрепаратов с малым размером частиц. При анализе спектральных кривых особое внимание уделено полосам поглощения с асимметричной формой, что свидетельствует о наличии на данном участке поглощения, обусловленного колебаниями в связях разного типа. Для выявления элементарных полос поглощения проведено разложение спектрального профиля на гауссовы составляющие.

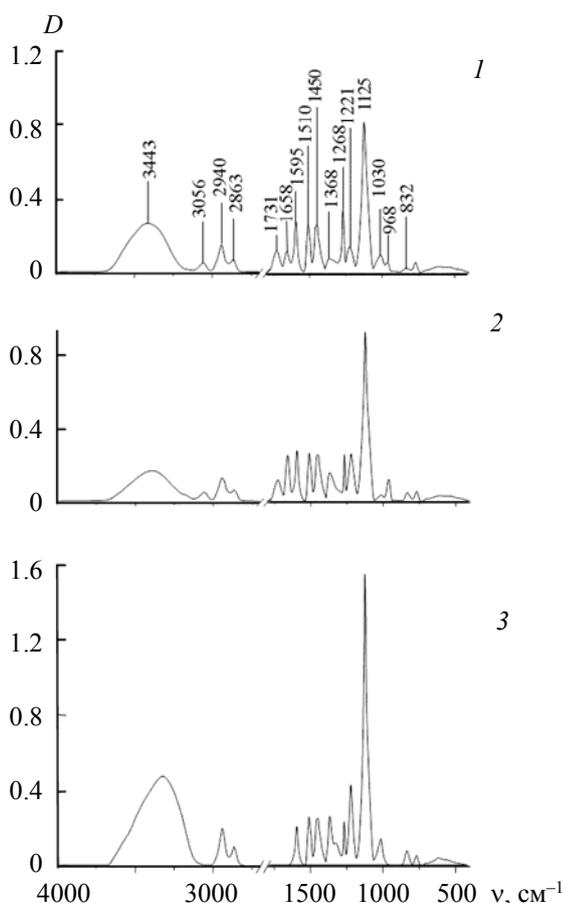


Рис. 1. ИК-спектры исходного лигнина льняной костры (1) и образцов, выделенных из сырья после щелочной варки (2) и биохимической модификации (3)

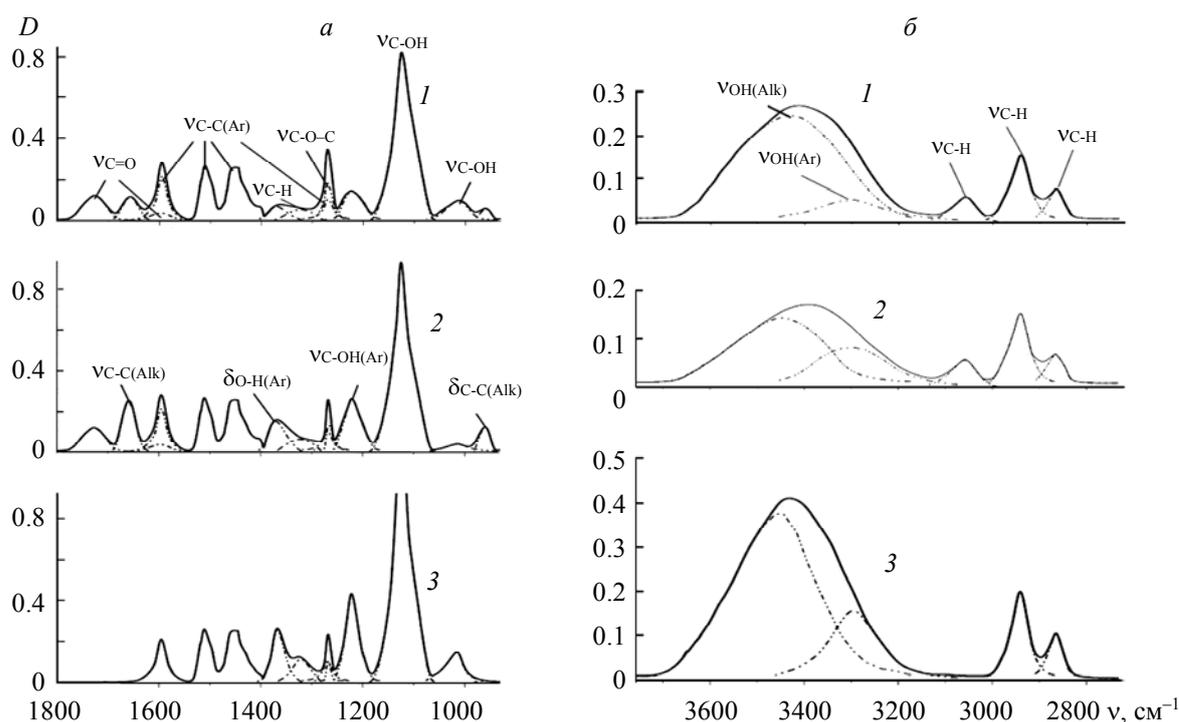
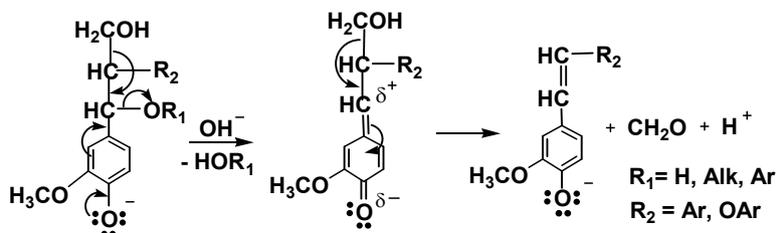


Рис. 2. Низкочастотный (а) и высокочастотный (б) участки спектров анализируемых образцов лигнина: 1 — исходный; 2 — гидролизованный; 3 — биомодифицированный

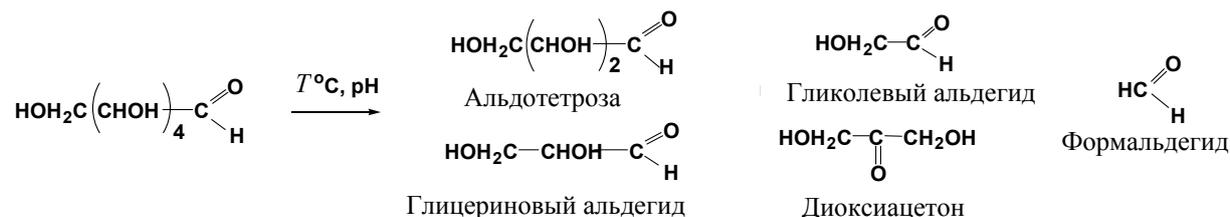
На рис. 2, а представлен низкочастотный участок спектров, характеризующий область “отпечатков пальцев” полимера. В спектрах модифицированных образцов неизменными остаются полоса внутреннего стандарта  $\nu_{C-C(Ar)}$  при  $1510\text{ см}^{-1}$ , а также составляющие поглощения валентных С-С-колебаний ароматического кольца в сложных полосах, перекрывающихся с поглощением валентных колебаний  $\nu_{C=O}$  в карбонилах,  $\nu_{C-H}$  в метоксилах гваяцильного звена и  $\nu_{C-O-C}$  в алкиларильных эфирных мостиках при  $1595$ ,  $1430$  и  $1268\text{ см}^{-1}$  соответственно. Основные изменения в спектре лигнина, гидролизованного в условиях щелочной варки, заключаются в ослаблении полосы  $\nu_{C-O-C}$  при  $1268\text{ см}^{-1}$ . Синхронно с этим повышается интенсивность полосы  $\nu_{C-OH}$  при  $1125\text{ см}^{-1}$  вторичных спиртовых групп пропановой цепи. Возрастающая интенсивность полос валентных ( $\nu_{C-O}$  и  $\nu_{C-H}$  при  $1221$  и  $1320\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $\delta_{O-H}$  и  $\delta_{C-H}$  при  $1368$  и  $832\text{ см}^{-1}$ ) колебаний в группах  $ArOH$  отражает накопление в полимере звеньев в свободной фенольной форме, дополняя общую картину гидролиза эфирных связей. Наблюдаются также усиление полос, характеризующих валентные и деформационные колебания двойной связи в алифатическом звене ( $\nu_{C=C}$  и  $\delta_{C=C}$  при  $1658$  и  $968\text{ см}^{-1}$ ) и ослабление полосы валентных колебаний первичных гидроксидов  $\nu_{C-OH}$  при  $1030\text{ см}^{-1}$ . Изменения могут быть связаны с протеканием в структуре макромолекулы процессов элиминирования с участием звеньев в свободной фенольной форме:



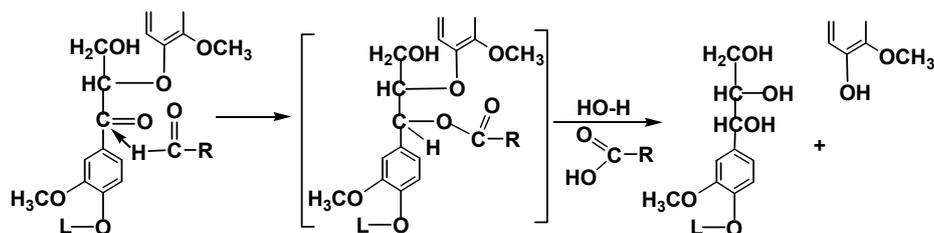
Отмеченное усиление полосы  $\nu_{C-OH}$  при  $1125\text{ см}^{-1}$  отражает результирующий эффект увеличения содержания вторичных гидроксидов при разрыве алкил-арильных связей и их расходования в реакции элиминирования. По-видимому, итоговое увеличение интенсивности достигается лишь благодаря невысокому содержанию звеньев, в составе которых одновременно присутствуют и фенольный, и первичный алифатический гидроксиды. Однако по мере усиления гидролитических преобразований

в макромолекуле повышается вероятность появления новых звеньев, подверженных реакции элиминирования.

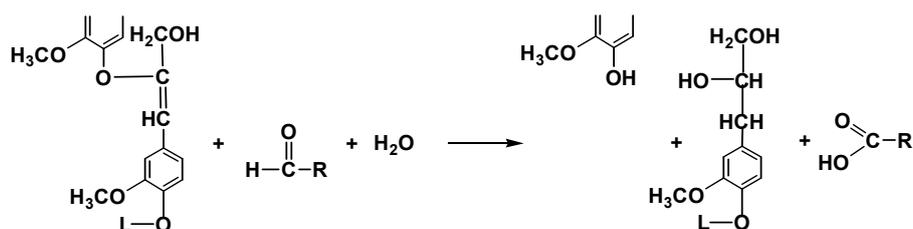
Следует отметить изменения на участке 1800—1475 см<sup>-1</sup>, который характеризует валентные колебания функциональных групп с кратными связями C=O и C=C в алифатических цепочках полимера (рис. 2, а, кривая 3). Исчезновение полос при 1731, 1658 и 968 см<sup>-1</sup>, а также снижение интенсивности полосы при 1595 см<sup>-1</sup> на долю составляющей ν<sub>C=O</sub> свидетельствуют о полном восстановлении C=O- и C=C-групп при длительности второй стадии биохимической модификации льняной костры 30 мин. Необходимые условия для редокс-превращений в макромолекуле лигнина обеспечиваются благодаря термоактивируемому процессам ретроальдольного распада низкомолекулярных продуктов энзимного расщепления полисахаридов:



Образование смеси соединений с меньшей длиной цепи и многократное увеличение их количества обуславливают резкое повышение редуцирующих свойств системы. Экспериментально установленный уровень восстановительного потенциала 1000—1300 мВ достаточен для протекания совокупности превращений:



Предполагается, что восстановление карбонильной группы протекает по механизму нуклеофильного присоединения, дестабилизирует прилегающую эфирную связь и приводит к ее разрыву. Аналогично проходит восстановление алкеновых фрагментов:



Правильность предполагаемого механизма индуцированных преобразований в полимере подтверждают рассчитанные относительные оптические плотности *dD* для основных характеристических полос (табл. 1). Ослабление полосы ν<sub>C-O-C</sub> (при 1268 см<sup>-1</sup>) при переходе от исходного препарата к биомодифицированному в два раза превышает уменьшение *dD* в результате щелочного гидролиза. При этом после биообработки в 2.3—4.3 раза увеличивается интенсивность полос ν<sub>C-O</sub>, δ<sub>O-H</sub>, ν<sub>C-H</sub> и δ<sub>C-H</sub> при 1221, 1368, 1320 и 832 см<sup>-1</sup> соответственно, что указывает на возрастающее количество в полимере структурных звеньев в оксиарильной форме. Общую картину дополняет усиление полос поглощения первичных и вторичных алифатических гидроксидов ν<sub>C-OH</sub> при 1030 и 1125 см<sup>-1</sup> в 1.4 и 2 раза.

Специфику деструкции лигнина при модифицирующих обработках дополняют результаты анализа высокочастотного участка спектров (рис. 2, б). Полоса при 3100—3700 см<sup>-1</sup> сформирована колебаниями всех видов OH-групп, участвующих во внутримолекулярных водородных связях. Поглощение алифатических гидроксидов расположено в более высокочастотной области (3443 см<sup>-1</sup>) по сравнению с AgOH (3295 см<sup>-1</sup>) [36]. В исходном спектре (кривая 1) вклад AlkOH в 5.1 раза превышает интенсивность полосы фенольных гидроксидов. После щелочной варки (кривая 2) пропорция сокращает-

**Т а б л и ц а 1. Интенсивность полос на ИК-спектрах исходного лигнина (ИЛ) и образцов, выделенных после щелочной варки (ЩВ) и биообработки (БИО) костры**

| Тип колебаний         | Группа                  | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $dD$ на спектрах лигнина |      |      |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------|------|
|                       |                         |                          | ИЛ                       | ЩВ   | БИО  |
| $\nu_{\text{C-O-C}}$  | Alk-O-Ar                | 1268                     | 0.63                     | 0.56 | 0.49 |
| $\nu_{\text{C-O}}$    | ArOH                    | 1221                     | 0.49                     | 0.97 | 1.66 |
| $\delta_{\text{O-H}}$ | ArOH                    | 1368                     | 0.26                     | 0.57 | 1.12 |
| $\nu_{\text{C-H}}$    | ArOH                    | 1320                     | 0.19                     | 0.23 | 0.44 |
| $\delta_{\text{C-H}}$ | ArOH                    | 832                      | 0.09                     | 0.19 | 0.32 |
| $\nu_{\text{O-H}}$    | ArOH ...                | 3295                     | 0.16                     | 0.28 | 0.58 |
| $\nu_{\text{C=C}}$    | Alk                     | 1658                     | 0.50                     | 1.21 | 0    |
| $\delta_{\text{C=C}}$ | Alk                     | 968                      | 0.27                     | 0.61 | 0    |
| $\nu_{\text{C=O}}$    | $\text{R}_2\text{C=O}$  | 1731                     | 0.41                     | 0.41 | 0    |
|                       |                         | 1595                     | 0.86                     | 0.86 | 0    |
| $\nu_{\text{C-H}}$    | $\text{RHC=O}$          | 3056                     | 0.21                     | 0.21 | 0    |
|                       | $\text{RCH}_2\text{OH}$ | 1030                     | 0.34                     | 0.14 | 0.48 |
| $\nu_{\text{C-OH}}$   | $\text{R}_2\text{CHOH}$ | 1125                     | 2.81                     | 3.23 | 5.48 |
| $\nu_{\text{O-H}}$    | AlkOH ...               | 3443                     | 0.82                     | 0.49 | 1.29 |
|                       |                         | 2940                     | 0.56                     | 0.45 | 0.75 |
| $\nu_{\text{C-H}}$    | Alk                     | 2863                     | 0.27                     | 0.23 | 0.39 |

ся до 1.75 раза на фоне общего роста поглощения, что отражает значимость превращений, связанных с разрывом эфирной связи. В спектре биомодифицированного полимера составляющая полосы  $\nu_{\text{O-H(Alk)}}$  возрастает в 1.6 раза по сравнению с  $dD$  для исходного полимера, а полоса  $\nu_{\text{O-H(Ar)}}$  усиливается в 3.6 раза. Восстановление неопределенных связей в биомодифицированном лигнине закономерно сопровождается приростом интенсивности дублетной полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{C-H}}$  в метильных и метиленовых группах при 2860 и 2940  $\text{cm}^{-1}$  (кривая 3). Вместе с тем прилегающая полоса  $\nu_{\text{C-H}}$  в альдегидных группах при 3056  $\text{cm}^{-1}$  исчезает в связи с превращением карбонила в первичный AlkOH.

Практическую ценность сравниваемых методов деполимеризующего воздействия перед операцией органосольвентного выделения препаратов нанוליгнина демонстрирует оценка оптических свойств полимера в УФ- и видимом диапазонах (рис. 3). Видно, что нативный лигнин костры способен проявлять блокирующее действие в очень узком диапазоне 220—240 нм. Известно [19, 20], что область спектра с наиболее опасным действием для человека распространяется до 280 нм. Предварительная щелочная обработка в целом повышает поглощательную способность полимера, но наиболее существенные изменения наблюдаются в видимой части спектра и зоне ближнего УФ-излучения. При этом вид кривой дифференциальной УФ-спектроскопии (рис. 3, б) практически не изменяется. Синхронное увеличение поглощения для трех максимумов демонстрирует повышение содержания звеньев в свободной фенольной форме, ионизирующейся в щелочном водно-диоксановом растворе. Известно, что полосу 350 нм формирует *n*-оксифенильная группа, сопряженная с карбонилем. Поскольку соотношение между интенсивностями полос 255, 300 и 350 нм практически не изменяется, усиление окраски в видимой части спектра однозначно может быть связано лишь с аукохромным эффектом C=C-связи в алкеновых фрагментах гидролизованного полимера.

Дифференциальный УФ-спектр биомодифицированного лигнина чувствительно реагирует на восстановление карбонильных групп исчезновением максимума 350 нм. При этом интенсивность полос 255 и 300 нм возрастает в 2.7 и 3.3 раза относительно поглощательной способности исходного полимера. Кривая интегрального УФ-спектра биомодифицированного лигнина отражает наличие трех взаимодополняющих слагаемых улучшения качества препарата как фотостабилизирующей добавки для солнцезащитной косметики: выравнивание поглощения в диапазоне 200—280 нм и расширение зоны блокирующего УФ-действия за счет повышения поглощения при 280 нм в 3.6 раза; увеличение удельной поглощательной способности биополимерной добавки в четыре раза (по площади, ограниченной спектральной кривой во всем УФ-диапазоне); 100 %-ное пропускание на длинах волн >400 нм, т. е. абсолютная прозрачность в видимом диапазоне спектра, что имеет принципиальное значение в производстве косметической продукции.

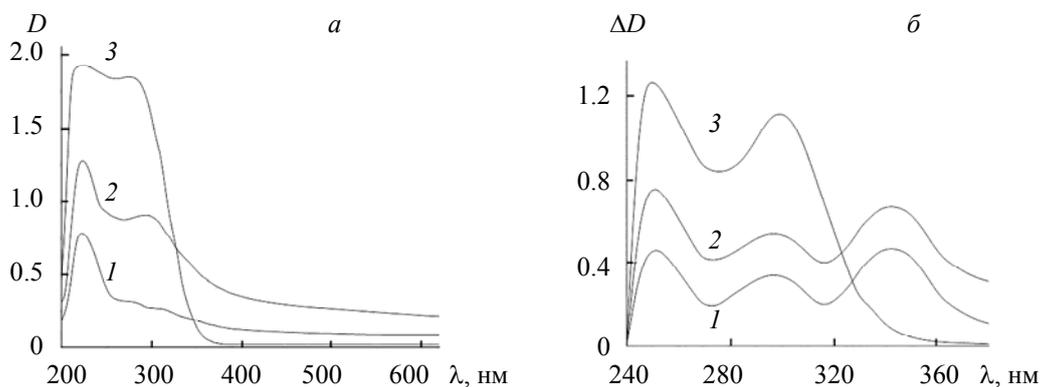


Рис. 3. УФ-спектры образцов лигнина (а) и кривые дифференциальной УФ-спектроскопии (б): 1 — исходный; 2 — гидролизованный; 3 — биомодифицированный

**Заключение.** Дифференцированы химические превращения лигнина льняной костры при проведении щелочной варки и оригинальном способе биохимической модификации, включающей в себя ферментацию гемицеллюлоз и пектина с накоплением редуцирующих сахаров и термоиницируемое протекание редокс-превращений лигнина. При идентификации ИК-спектров проведено разложение сложных полос на гауссовы составляющие. Установлено, что в процессе щелочной обработки гидролиз полимера сопровождается реакцией элиминирования с образованием аукохромных центров усиления окраски в видимой части спектра. Экспериментально подтверждено восстановление кратных связей в полимере под действием продуктов ферментации льняной костры, которое обеспечивает обесцвечивание лигнина. Увеличение интенсивности полос поглощения алифатических гидроксильных групп в 1.5—2 раза и групп в оксиарильных звеньях в 3—4 раза свидетельствует об индуцированной деполимеризации лигнина, эффективность которой в два раза превышает результат щелочного гидролиза. Предлагаемый способ биомодификации позволяет в четыре раза повысить фотозащитные свойства лигнина с выравниванием поглощательной способности в физиологически опасном диапазоне УФ-излучения 200—280 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН (проект № 012012 60483) с использованием приборной базы ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

- [1] M. V. Galkin, J. S. Samec. *ChemSusChem.*, **9**, N 13 (2016) 1544—1558, doi: 10.1002/cssc.201600237
- [2] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S. F. Koelewijn, G. T. Beckham, B. F. Sels. *Chem. Soc. Rev.*, **47**, N 3 (2018) 852—908, doi: 10.1039/c7cs00566k
- [3] T. I. Korányi, B. Fridrich, A. Pineda, K. Barta. *Molecules*, **25**, N 12 (2020) 2815, doi: 10.3390/molecules25122815
- [4] L. Cao, I. K. M. Yu, Y. Liu, X. Ruan, D. C. W. Tsang, A. J. Hunt, Y. S. Ok, H. Song, S. Zhang. *Bioresour. Technol.*, **269** (2018) 465—475, doi: 10.1016/j.biortech.2018.08.065
- [5] S. S. Wong, R. Shu, J. Zhang, H. Liu, N. Yan. *Chem Soc Rev.*, **49**, N 15 (2020) 5510—5560, doi: 10.1039/d0cs00134a
- [6] R. Zhang, C. H. Zhao, H. C. Chang, M. Z. Chai, B. Z. Li, Y. J. Yuan. *Eng Life Sci.*, **19**, N 6 (2019) 463—470, doi: 10.1002/elsc.201800133
- [7] X. Liang, Q. Hu, X. Wang, L. Li, Y. Dong, C. Sun, C. Hu, X. Gu. *Polymers*, **12**, N 9 (2020) 2123, doi: 10.3390/polym12092123
- [8] S. Nikafshar, J. Wang, K. Dunne, P. Sangthongantoi, M. Nejad. *ChemSusChem.*, **14** (2021) 1—13, doi: 10.1002/cssc.202002729
- [9] Q. Tang, Y. Qian, D. Yang, X. Qiu, Y. Qin, M. Zhou. *Polymers*, **12**, N 11 (2020) 2471, doi: 10.3390/polym12112471
- [10] T. J. Szalaty, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski. *J. Mol. Liq.*, **301** (2020) 112417, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112417

- [11] **H. Li, Y. Deng, J. Liang, Y. Dai, B. Li, Y. Ren, X. Qiu, C. Li.** *BioResources*, **11** (2016) 3073—3083, doi: 10.15376/biores.11.2.3073-3083
- [12] **M. P. Vinardell, M. Mityans.** *Int. J. Mol. Sci.*, **18** (2017) 1219, doi: 10.3390/ijms18061219
- [13] **P. Morganti, M.-B. Coltelli.** *Cosmetics*, **6**, N 1 (2019) 10, doi: 10.3390/cosmetics6010010
- [14] **V. Martinez, M. Mitjans, M. P. Binardell.** *Curr. Organ. Chem.*, **16** (2012) 1863—1870, doi: 10.2174/138527212802651223
- [15] **C. Corinaldesi, F. Marcellini, E. Nepote, E. Damiani, R. Danovaro.** *Sci. Total Environ.* (2018) 637—638, 1279—1285, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.108
- [16] **L. Ouchene, I. V. Litvinov, E. Netchiporouk.** *J. Cutan. Med. Surg.*, **23** (2019) 648—649, doi: 10.1177/1203475419871592
- [17] **A. Levine.** *Mar. Policy.*, **117** (2020) 103875, doi: 10.1016/j.marpol.2020.103875
- [18] **O. Gordobil, P. Olaizola, J. M. Banales, J. Labidi.** *Molecules*, **25**, N 5 (2020) 1131, doi: 10.3390/molecules25051131
- [19] **H. He, A. Li, S. Li, J. Tang, L. Li, L. Xiong.** *Biomed. Pharmac.*, **134** (2021) 111161, doi: 10.1016/j.biopha.2020.111161
- [20] **D. Piccinino, E. Capocchi, E. Tomaino, S. Gabellone, V. Gigli, D. Avitabile, R. Saladino.** *Antioxidants*, **10**, N 2 (2021) 274, doi: 10.3390/antiox10020274
- [21] **M. E. Vallejos, F. E. Felissia, A. A. S. Curvelo, M. D. Zambon, L. Ramos, M. C. Area.** *Biore-sources*, **6**, N 2 (2011) 1158—1171, doi: 10.15376/biores.6.2.1158-1171
- [22] **S. Laurichesse, L. Averous.** *Prog. Polym. Sci.*, **39**, N 7 (2014) 1266—1290, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004
- [23] **Y. Qian, X. Q. Qiu, S. P. Zhu.** *Green Chem.*, **17**, N 1 (2015) 320—324, doi: 10.1039/C4GC01333F
- [24] **A. Duval, M. Lawoko.** *React. Funct. Polym.*, **85** (2014) 78—96, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017
- [25] **S. R. Yearla, K. Padmasree.** *J. Exp. Nanosci.*, **10** N 18 (2015) 1—14, doi: 10.1080/17458080.2015.1055842
- [26] **D. Tian, J. Hu, J. Bao, R. P. Chandra, J. N. Saddler, C. Lu.** *Biotechnol. Biofuels*, **10** (2017) 192, doi: 10.1186/s13068-017-0876-z
- [27] **J. Wang, Y. Deng, Y. Qian, X. Qiu, Y. Ren, D. Yang.** *Green Chem.*, **18** (2016) 695—699, doi: 10.1039/C5GC02180D
- [28] **H. Zhang, X. Liu, S. Fu, Y. Chen.** *Int. J. Biol. Macromol.*, **133** (2019) 86—92, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.092
- [29] **S. C. Lee, T. M. T. Tran, J. W. Choi, K. Won.** *Int. J. Biol. Macromol.*, **122** (2019) 549—554; doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.184
- [30] **O. Lepilova, G. Spigno, S. Aleeva, S. Koksharov.** *Eurasian Chem. Technol. J.*, **19**, N 1 (2017) 31—40, doi: 10.18321/ectj500
- [31] **О. В. Лепилова, С. В. Алеева, С. А. Кокшаров.** *ЖОрХ*, **48**, № 1 (2012) 88—93 [O. V. Lepilova, S. V. Aleeva, S. A. Koksharov. *Russ. J. Org. Chem.*, **48** N 1 (2012) 83—88], doi: 10.1134/S1070428012010125
- [32] **S. Koksharov, S. Aleeva, O. Lepilova.** *Autex Res. J.*, **15**, N 3 (2015) 215—225; doi: 10.1515/aut-2015-0003
- [33] **W. J. J. Huijgen, A. T. Smit, P. J. de Wild, H. den Uil.** *BioResours Technol.*, **114** (2012) 389—398, doi: 10.1016/j.biortech.2012.02.143
- [34] **С. В. Алеева, С. А. Кокшаров.** *Рос. хим. журн.*, **55**, № 3 (2011) 46—58 [S. V. Aleeva, S. A. Koksharov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **82**, N 13 (2012) 2279—2293], doi: 10.1134/S1070363212130154
- [35] **E. Pretsch, Ph. Buhlmann, M. Badertscher.** *Structure Determination of Organic Compounds*, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [36] *Методы исследования древесины и ее производных*, под ред. Н. Г. Базарновой, Барнаул, АГУ (2002)
- [37] **О. Ю. Деркачева.** *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 5 (2013) 688—694 [O. Y. Derkacheva. *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 5 (2013) 670—676], doi: 10.1007/s10812-013-9825-1
- [38] **С. В. Алеева, О. В. Лепилова, С. А. Кокшаров.** *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 5 (2020) 694—699 [S. V. Aleeva, O. V. Lepilova, S. A. Koksharov. *J. Appl. Spectr.*, **87**, N 5 (2020) 779—783], doi: 10.31857/S0044453720060035
- [39] **M. Khazma, A. Goullieux, R.M. Dheilley, A. Rougier, M. Queneudec.** *Ind. Crop. Prod.*, **61** (2014) 442—452, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.07.041