



ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШЕЛУХИ ОВСА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ АВТОГИДРОЛИЗА

И. Н. Павлов

Павлов И.Н., канд. техн. наук, с.н.с.¹, доцент²

¹Лаборатория биоконверсии, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, Российская Федерация, 659322

²Кафедра машин и аппаратов химических и пищевых производств, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Героя Советского Союза Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

E-mail: pawlow-in@mail.ru

Ключевые слова:

шелуха овса, предварительная обработка, автогидролиз, гидро-термическая обработка, целлюлоза, ферментативный гидролиз

Проведена предварительная обработка автогидролизом биомассы шелухи овса при изменении температуры процесса в интервале 160-220 °С, времени обработки в диапазоне 5-60 мин и при гидромодуле обработки 1:10. Для характеристики условий предварительной обработки использовался фактор жесткости автогидролиза, который изменялся от 2,50 до 5,37. Эффективность проводимого автогидролиза оценивали по изменению химического состава твердой фазы обработанной шелухи овса. Показано, что автогидролиз биомассы шелухи овса при росте жесткости условий обработки приводит к значительному снижению гемицеллюлоз в твердой фазе при достижении на первом этапе фактора жесткости 4,17 и к последующему практически полному удалению. Также на первом этапе происходит незначительное изменение концентрации лигнина и повышение доли целлюлозы в твердой фракции. Дальнейшее повышение жесткости условий на втором этапе при изменении фактора жесткости от 4,17 до 5,37 приводит к накоплению лигнина в твердом остатке до максимального значения 45,7 % в результате протекания реакции конденсации лигнина. Из-за роста содержания лигнина доля целлюлозы в твердой фракции снижается. Эффективность предварительной обработки оценивали по конечному накоплению редуцирующих веществ, полученных в результате ферментативного гидролиза с использованием ферментного комплекса, состоящего из препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВГХ». На первом этапе при снижении концентрации гемицеллюлоз доступность целлюлозы для ферментов значительно увеличивается и выход редуцирующих веществ достигает максимального значения 66,7 % при факторе жесткости автогидролиза 4,17. На втором этапе повышение жесткости условий обработки до значения фактора 5,37 приводит к накоплению лигнина в твердом остатке, что ограничивает действие ферментов. В результате заметно сокращается выход редуцирующих веществ до 30,0 %.



Введение

Лигноцеллюлозные биомассы являются альтернативным возобновляемым ресурсом, из которого выделяется целлюлоза и гемицеллюлозы, используемые для получения различных продуктов с добавленной стоимостью [1]. Шелуха овса относится к широко распространенным и доступным сырьевым источникам в сельскохозяйственных регионах и является продуктом агропромышленного комплекса с нулевой себестоимостью. Использование целлюлозы и гемицеллюлоз в качестве субстратов при проведении ферментативного процесса с обработкой подобранными ферментными препаратами позволяет получить доброкачественные гидролизаты, используемые в качестве питательных сред в технологии биосинтеза бактериальной целлюлозы [2, 3] или для дальнейшего сбраживания в технологии получения биоэтанола. В технологии использования лигноцеллюлозных биомасс предварительная обработка способна повлиять на физико-химические свойства биомассы и ее структуру. От условий проведения предварительной обработки зависит эффективность последующих процессов ферментативного гидролиза и биосинтеза [4, 5]. В настоящее время существуют различные способы предварительной обработки [6]. Широкое применение находят методы гидротермической предварительной обработки (автогидролиза). По условиям процесса биомасса обрабатывается под воздействием высоких температур под повышенным давлением. В результате можно достичь значительного увеличения доступности поверхности целлюлозы для действия ферментных препаратов [7, 8]. Проведение автогидролиза предполагает использование технологии, по которой обработка исходной биомассы происходит при использовании в качестве основной реакционной среды воды. Обработка в таких условиях позволяет добиться полного удаления гемицеллюлоз, частичной дегградации лигнина и изменения структуры целлюлозы [9]. В результате повышается доступность целлюлозы для действия ферментов и её восприимчивость к ферментативному гидролизу.

Целью данной работы является исследование влияния температуры обработки и времени выдержки предварительной обработки шелухи (*Avena Sativa*) овса методом гидротермической обработки (автогидролиза) на изменение состава твердых фракций биомассы. Оценку эффективности предварительной обработки осуществляли по результатам ферментативного гидролиза твердой фракции обработанной биомассы в сравнении с гидролизом необработанной биомассы шелухи овса.

Экспериментальная часть

В исследовании выполнена обработка лигноцеллюлозного сырьевого материала шелухи овса (*Avena Sativa*). Шелуха овса является продуктом агропромышленного комплекса, представляющим собой продолговатые частицы размером 8-10 мм и не требующим предварительного измельчения, и используется для обработки в нативном виде. Химический состав шелухи овса представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав нативной биомассы шелухи овса

Биомасса	Массовая доля, %		
	целлюлоза по Кюршнеру	гемицеллюлозы	лигнин
Шелуха овса	49,26	31,83	16,86

Для проведения гидротермической обработки (автогидролиза) использовался реактор из нержавеющей стали объемом 2,3 л. Реактор позволяет проводить процесс при достижении максимальной температуры 300 °С и рабочего давления до 10 МПа. Реактор оснащен внешним электрическим нагревательным элементом, с помощью которого достигалась заданная температура обработки биомассы шелухи овса. Реактор установлен на шарнирной опоре, позволяющей проводить качение реактора с амплитудой 150° [10]. Шелуха овса предварительно смешивалась с подготовленной очищенной водой в соотношении жидкость-твердое тело 10:1. Полученная суспензия помещалась в реактор, реактор герметично закрывался и создавалось избыточное давление 30 бар в атмосфере CO₂ для поддержания воды в процессе обработки в жидком состоянии при высоких температурах. После загрузки проводили нагрев суспензии до заданной температуры. При достижении температуры выбранной величины подключалась система качения реактора и проводилось перекачивание с максимальной амплитудой для перемешивания реакционной массы и выравнивания температуры в объеме реактора. Биомасса шелухи овса подвергалась обработке в температурном диапазоне 160-220 °С с варьированием времени пребывания от 5 до 60 мин. После назначенного времени реакции реактор охлаждался до температуры менее 100 °С и проводился слив реакционной массы. Реакционная масса разделялась путем фильтрации на жидкую и твердую фракции. Твердая фракция предварительно промывалась водой, сушилась до влажности 7-10% и использовалась для анализа химического состава.

В дальнейшем проводился ферментативный гидролиз. Твердая фракция использовалась в качестве субстрата для изучения реакционной способности к ферментативному гидролизу с использованием промышленных ферментных препаратов «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВGX». Ферментативная активность индивидуальных препаратов представлена в табл. 2.

Таблица 2. Ферментативная активность ферментных препаратов

Наименование препарата	Ферментативная активность
«Целлолюкс-А» (стандартизирован по целлюлазе) ООО ПО «Сиббиофарм», Россия	целлюлазная: (2000±200) ед. ЦлС/г ксилазная: (8000±800) ед. КС/г β-глюканазная: до (1500±150) ед. β-ГкС/г
«Брюзайм ВGX» (стандартизирован по гемицеллюлазе) «Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A.», Польша	целлюлазная: (2100±105) ед. ЦлС/г ксилазная: (4200±210) ед. КС/г; β-глюканазная: (530±26,5) ед. β-ГкС/г.

Для проведения ферментативного гидролиза субстрат массой 5 г (абсолютно сухого вещества) засыпался в коническую колбу емкостью 0,5 л. В предварительно подготовленном ацетатном буферном растворе (рН=4,7) растворялись ферментные препараты, каждый в количестве 0,04 г/г субстрата. Затем буферный раствор заливался в колбу из



расчета получения 150 мл субстрата с концентрацией 33 г/л. Далее проводили гидролиз при постоянном перемешивании на платформе «ПЭ-6410 М» (Россия) с частотой колебания 150 мин^{-1} в течение 72 ч. В ходе гидролиза поддерживали постоянную температуру $(45 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, позволяющую получить максимальный выход редуцирующих веществ при $\text{pH}=4,6$ [11]. В ходе ферментативного гидролиза отбирали пробы гидролизата каждые 8 ч. В гидролизате определяли концентрации редуцирующих веществ в пересчёте на глюкозу спектрофотометрическим методом с использованием реактива на основе 3,5-динитросалициловой кислоты («Panreac», Испания) на спектрофотометре UNICOUV-2804 («United products & instruments», США).

Расчет редуцирующих веществ (от массы субстрата, %) производили по формуле

$$n_{\text{рв}} = \frac{C_{\text{рв}} \cdot V_{\text{г}}}{m_{\text{с}}} \cdot 0,9 \cdot 100,$$

где $C_{\text{рв}}$ – конечная концентрация редуцирующих веществ, г/л; $V_{\text{г}}$ – объем гидролизата, л; $m_{\text{с}}$ – масса субстрата для ферментации, г; 0,9 – коэффициент, обусловленный присоединением молекулы воды к ангидроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза.

Химический состав образцов сырья и субстратов определялся по общепринятым, регламентируемым ГОСТами, и специальным методам для анализа растительного сырья [12]. Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру определялась путем обработки целлюлозы спиртовым раствором азотной кислоты и количественного определения нерастворившегося остатка. Массовая доля кислотонерастворимого лигнина определялась методом Комарова [13]. Массовая доля гемицеллюлоз определялась железоорсиновым методом по ГОСТ 10820-75. Массовая доля золы определялась методом сжигания по ГОСТ 18461-93. Выход твердой фракции после варки на массу исходного сырья рассчитывали по формуле

$$n = \frac{m_{\text{вл}} \frac{(100 - W)}{100}}{m_{\text{м}}} \cdot 100,$$

где $m_{\text{вл}}$ – масса твердой фракции, г; $m_{\text{м}}$ – масса исходного образца биомассы шелухи овса, г; W – массовая доля влаги в твердой фракции, %.

Массовая доля влаги в твердой фракции определялась на анализаторе влагосодержания «MB23» («Ohaus», США).

Для оценки жесткости условий гидротермической обработки использовался фактор жесткости, который является функцией времени пребывания и температуры обработки [14]:

$$R = \log \left(t \cdot \exp \left(\frac{T - T_R}{14,75} \right) \right),$$

где t – время обработки, мин; T – температура обработки, $^\circ\text{C}$; T_R – эталонная температура реакции (равна $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Значение 14,75 представляет эмпирический параметр, зависящий от энергии активации и температуры.

Исследования проводились при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).



Результаты и их обсуждение

По изменению состава твердых фракций после предварительной обработки шелухи овса определяли влияние условий автогидролиза. Изменение состава твердых фракций после обработки в зависимости от температуры и времени обработки показано в табл. 3. В процессе обработки фактор жесткости составил 2,50-5,37.

Таблица 3. Состав твердых фракций после предварительной обработки

Температура, °С	160			180			200			220		
Время обработки, мин	5	25	60	5	25	60	5	25	60	5	25	60
Фактор жесткости автогидролиза R	2,50	3,20	3,58	3,10	3,79	4,17	3,69	4,39	4,77	4,29	4,99	5,37
Выход, %	69,3	66,0	64,8	48,9	46,1	43,8	47,1	44,1	42,7	41,5	38,5	35,5
Массовая доля, %:												
- целлюлоза	47,3	62,3	60,6	70,6	75,7	62,3	70,2	65,0	53,8	62,2	58,3	50,1
- лигнин	15,9	18,9	21,2	20,9	18,0	33,6	36,2	32,4	43,5	35,0	40,6	47,5
- гемицеллюлозы	30,0	16,8	13,1	7,1	3,3	2,1	1,7	1,0	0,7	0,9	0,5	0,4
Уровень pH	4,21	4,15	4,03	3,98	3,94	3,30	3,44	3,14	3,08	3,22	3,06	3,02

При увеличении температуры обработки происходит удаление большего числа биомассы в сравнении с изменением, происходящим при увеличении времени обработки. С ростом температуры происходит увеличение содержания ионов воды в растворе, в результате чего вода действует как слабый полярный растворитель. Поэтому повышение температуры обработки в первую очередь обеспечивает удаление гемицеллюлоз [15], что отражается на снижении выхода биомассы при среднем времени обработки 25 мин от 66,0% при 160 °С до 38,5% при 220 °С.

Для оценки влияния условий обработки при автогидролизе на изменение состава твердой фракции использован фактор жесткости. Изменение содержания гемицеллюлоз в твердой фракции под влиянием обработки представлено на рис. 1.

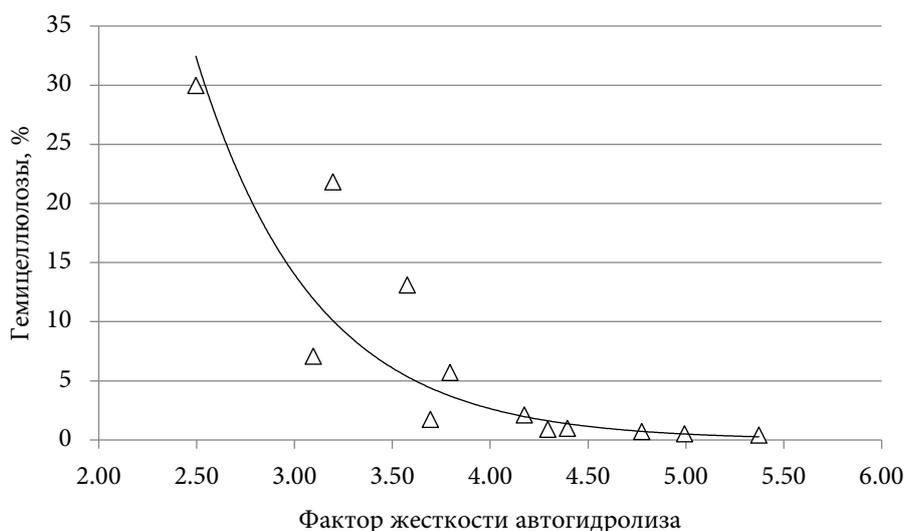


Рис. 1. Изменение содержания гемицеллюлоз в зависимости от жесткости условий автогидролиза



Автогидролиз шелухи овса сопровождается практически полным удалением гемицеллюлоз от начального содержания 31,83% в исходной шелухе овса до 0,4% при самых жестких условиях обработки. Установлено, что наибольшее влияние на убыль гемицеллюлоз оказывает действие температуры при равном времени обработки (см. табл. 3). На первоначальной стадии автогидролиза происходит наиболее интенсивное удаление гемицеллюлоз при изменении фактора жесткости от исходного значения 2,50 до значения 3,79. При этих условиях обработки происходит снижение концентрации гемицеллюлоз в твердой фазе с 31,83 до 1,7%. Дальнейшее повышение жесткости условий обработки от значения фактора жесткости автогидролиза 3,69 до значения 5,37 происходит при снижении скорости удаления, и содержание гемицеллюлоз сокращается от 1,7 до 0,4%. Наиболее жесткие условия обработки при факторе жесткости автогидролиза, превышающем 4,29, приводят к практически полному удалению гемицеллюлоз до конечного содержания 0,4%. Подобный достигаемый эффект зафиксирован авторами многих исследований, проводивших обработку в условиях автогидролиза [16]. Гемицеллюлозы при увеличении температуры и времени обработки переходят в жидкую фазу, где происходит их разрушение до органических кислот, таких как муравьиная, уксусная, молочная, гликолевая. С повышением жесткости условий автогидролиза концентрация кислот в жидкой фазе увеличивается, о чем свидетельствует изменение кислотности среды от первоначального значения рН 4,21 до конечного значения рН при выбранных условиях обработки, равного 3,02 (см. табл. 3), что также хорошо согласуется с результатами исследований многих авторов [13]. В ряде работ указывается на позитивное изменение структуры лигноцеллюлозного растительного сырья при сочетании воздействия предварительной обработки автогидролизом с дополнительной механической обработкой, что обеспечивает позитивное изменение структуры исходного сырья [17].

Далее проведена оценка влияния условий обработки на изменение содержания лигнина после проведенного автогидролиза в твердой фазе. Характер изменения концентрации лигнина с повышением жесткости условий обработки представлен на рис. 2.

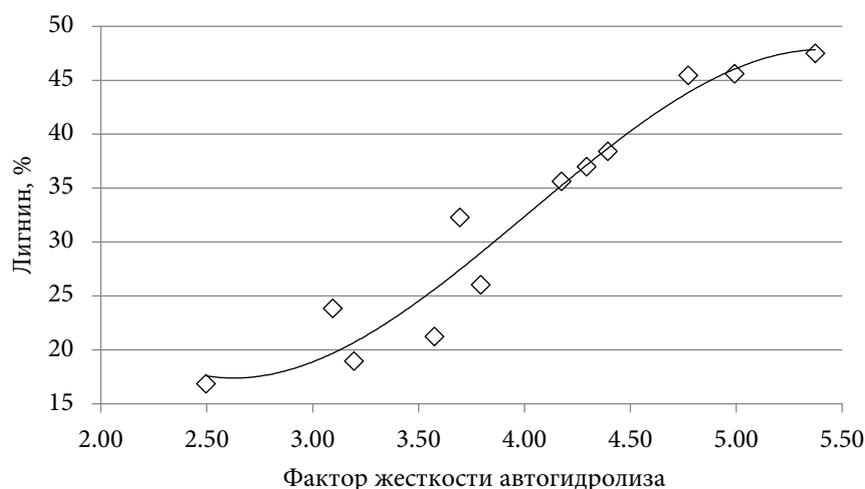


Рис. 2. Изменение содержания лигнина в зависимости от жесткости условий автогидролиза

В ходе обработки жесткость условий автогидролиза при начальном значении жесткости обработки 2,50 приводит к незначительному снижению концентрации лигнина до



15,9% относительно исходного содержания лигнина в нативной шелухе овса. Однако последующее ужесточение условий обработки в интервале значений фактора жесткости от 3,20 до 5,37, которое происходит прежде всего при повышении температуры процесса, приводит к обратному накоплению лигнина в твердой фракции. Этот факт установлен многими исследователями и связан с тем, что при увеличении жесткости обработки возможно протекание реакции конденсации лигнина. Жесткие условия обработки способствуют протеканию реакции конденсации лигнина на поверхности твердой фракции, скорость которой преобладает над скоростью гидролиза лигнина. В результате такого протекания реакции происходит образование псевдолигнина в твердой фракции [18].

Влияние условий обработки на целлюлозу в составе твердой фракции показано на рис. 3 в зависимости от фактора жесткости автогидролиза.

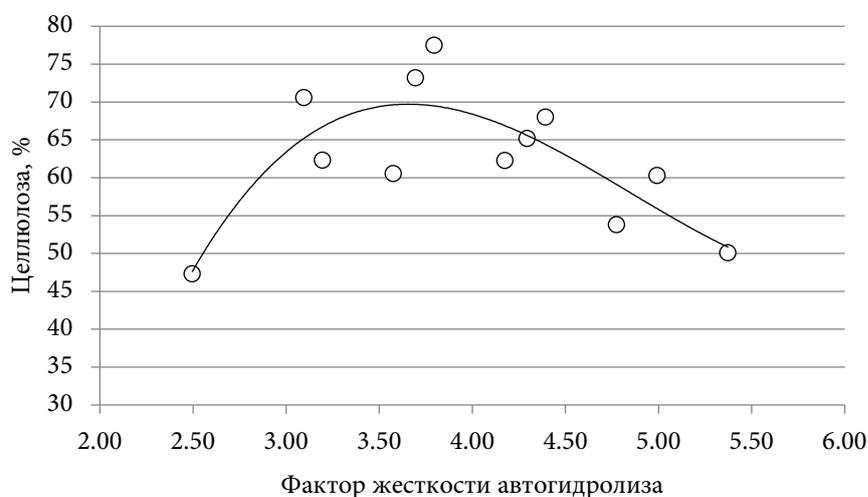


Рис. 3. Изменение содержания целлюлозы в зависимости от жесткости условий автогидролиза

Исследования, проведенные с различными видами сырья, показывают, что воздействие на целлюлозу при проведении автогидролиза зависит прежде всего от происхождения лигноцеллюлозного сырья. Так, при древесных видах сырья исследователи отмечают, что гидролиз целлюлозы является незначительным, в то время как при обработке травянистого сырья и сельскохозяйственных отходов может протекать интенсивный гидролиз целлюлозы. В данной работе при обработке шелухи овса при росте фактора жесткости условий автогидролиза от 2,50 до 3,79 происходит рост концентрации целлюлозы в твердой фракции (см. рис. 3). В условиях обработки в температурном диапазоне 160–180 °С независимо от времени обработки гидролиз целлюлозы незначительный. При этом происходит рост концентрации в твердой фазе на фоне удаления большей части гемицеллюлоз (см. рис. 1). При жесткости условий обработки, соответствующих значению фактора жесткости 3,79, достигается наибольшая концентрация целлюлозы 75,7%, что соответствует условиям обработки при температуре 180 °С и времени выдержки 25 мин (см. табл. 3). Проведение обработки при высоких температурах от 200 до 220 °С и, соответственно, ужесточении условий обработки, связанных также с повышением времени обработки, приводит к снижению концентрации целлюлозы в твердой фазе. Так, при росте фактора жесткости условий от 3,79 до 5,37 содержание целлюлозы в твердой фракции снижается от 75,7 до 50,1%. Это свидетельствует о том, что имеет место



гидролиз целлюлозы шелухи овса. Именно в этих условиях большое количество энергии, вводимое в реакционную массу, позволяет разорвать крепкую структуру целлюлозы [19]. Поэтому повышение жесткости условий обработки способствует разрыву волокон целлюлозы, и концентрация целлюлозы в твердой фракции снижается до 50,1%.

Проведенная предварительная обработка должна обеспечить доступ ферментных препаратов к целлюлозе для её дальнейшего гидролиза до редуцирующих веществ. Поэтому в дальнейшем твердую фракцию использовали в качестве субстрата для проведения ферментативного гидролиза. По накоплению редуцирующих веществ после гидролиза обработанной биомассы в сравнении с гидролизом необработанной биомассы шелухи овса делали оценку эффективности автогидролиза. Зависимость накопления редуцирующих веществ после ферментативного гидролиза твердой фракции от жесткости условий представлена на рис. 4. Первоначальное повышение жесткости условий обработки обеспечивает улучшение условий для доступа ферментов к поверхности целлюлозы.

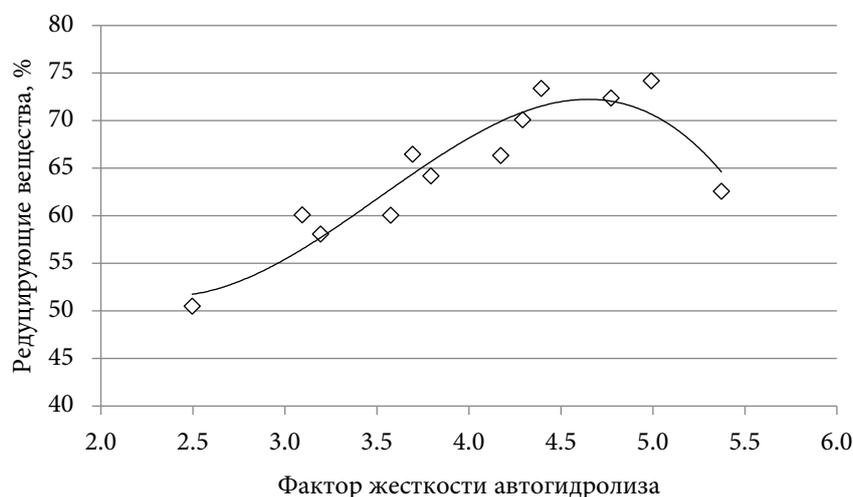


Рис. 4. Влияние жесткости условий автогидролиза на ферментативный гидролиз твердых фракций

После гидролиза необработанной биомассы получена концентрация редуцирующих веществ 8,5% через 72 ч. В результате повышения фактора жесткости от первоначального значения 2,50 до значения 4,17 действие ферментов усиливается, что приводит к росту выхода редуцирующих веществ до максимального значения 66,4%. Достижение максимального выхода в 7,8 раза превышает выход редуцирующих веществ из необработанной биомассы шелухи овса.

Действие условий обработки на этом этапе связано прежде всего с интенсивным удалением гемицеллюлоз, что отражается на графике зависимости содержания гемицеллюлоз при уменьшении их уровня до 2,1% (см. рис. 1). Накопление концентрации лигнина в результате реакции конденсации на этом этапе обработки также является незначительным и составляет до 30,0% (см. рис. 2). Дальнейший рост температуры и времени обработки сопровождается ужесточением условий автогидролиза с повышением фактора жесткости до максимального значения 5,37. При этом отмечается снижение концентрации накапливаемых редуцирующих веществ до 42,6%. На этом этапе биомасса шелухи овса подвергается слишком жестким условиям обработки, что приводит к конденсации



лигнина и осаждению растворимых соединений лигнина на поверхности целлюлозы [20]. Подтверждением протекания реакции конденсации является интенсивное накопление лигнина в твердой фракции при повышении фактора жесткости свыше значения 4,17 (см. рис. 2) и факт снижения реакционной способности целлюлозы, что привело к снижению накопления редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе (см. рис. 4).

Выводы

Предварительная обработка автогидролизом, проведенная в условиях повышенного давления в воде, обеспечила благоприятные условия для обработки биомассы шелухи овса. Повышение кислотности среды до уровня pH 3,02 при ужесточении условий обработки до 5,37 свидетельствует о повышении кислотности реакционной массы, благодаря чему проходит процесс гидролиза биомассы шелухи овса. Жесткость условий обработки повышается вследствие роста температуры обработки и увеличения ее продолжительности. Повышение жесткости условий обработки на первом этапе в интервале значений фактора жесткости от 2,50 до 4,17 приводит к практически полному удалению гемицеллюлоз, что обеспечивает повышение концентрации целлюлозы в твердой фазе после обработки при низкой концентрации лигнина. На этом этапе обработки улучшается доступность целлюлозы для действия ферментов. В результате проведенного ферментативного гидролиза твердых остатков достигнут максимальный выход редуцирующих веществ 66,4%, что превышает выход после ферментации необработанной биомассы шелухи овса в 7,8 раза. Отмечено, что дальнейшее повышение жесткости условий обработки на втором этапе от значения фактора жесткости 4,17 до значения 5,37 приводит к ухудшению условий для проведения ферментативного гидролиза и к снижению выхода редуцирующих веществ до 42,6%. Причиной является снижение доступности поверхности целлюлозы для действия ферментов вследствие протекания реакции конденсации лигнина и осаждения его на поверхность волокна целлюлозы.

Исследование выполнено в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН "Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты" с номером госрегистрации проекта 121061500030-3.

Литература

1. Liu C.G., Xiao Y., Xia X.X., Zhao X.Q., Peng L., Srinophakun P., Bai F.W. Cellulosic ethanol production: Progress, challenges and strategies for solutions. *Biotechnology Advances*. 2019. Vol. 37. N 3. P. 491-504. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2019.03.002
2. Гладышева Е.К., Голубев Д.С., Скиба Е.А. Исследование биосинтеза бактериальной наноцеллюлозы продуцентом *Medusomyces gisevii* Sa-12 на ферментативном гидролизате продукта щелочной делигнификации мискантуса. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т. 9. N 2. С. 260–269. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-260-269.
3. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pretreatments of Non-Woody Cellulosic Feedstocks for Bacterial Cellulose Synthesis. *Polymers*. 2019. Vol. 11. P. 1645. DOI:10.3390/polym11101645.



4. **Чащилов Д.В.** Опыт исследования процесса разволокнения целлюлозных материалов и анализ работы оборудования: от лабораторного стенда - к промышленной установке. *От химии к технологии шаг за шагом*. Т. 2. № 1. 2021. С. 29-39. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_29.
5. **Bychkov A.L., Podgorbunskikh E.M., Ryabchikova E.I., Lomovsky O.I.** The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin. *Cellulose*. 2018. Vol. 25. P. 1-5. DOI: 10.1007/s10570-017-1536-y
6. **Макарова Е.И., Будаева В.В.** Биоконверсия непищевого целлюлозосодержащего сырья. Часть 1. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 6. N 2. С. 43-50. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-2-43-50.
7. **Jiang K., Li L., Long L., Ding S.** Comprehensive evaluation of combining hydrothermal pretreatment (auto-hydrolysis) with enzymatic hydrolysis for efficient release of monosaccharides and ferulic acid from corn bran. *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 113. P. 348-357. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.01.047.
8. **Lyu H., Zhou J., Geng Z., Lyu C., Li Y.** Two-stage processing of liquid hot water pretreatment for recovering C5 and C6 sugars from cassava straw. *Process Biochemistry*. 2018. Vol. 75. P. 202-211. DOI: 10.1016/j.procbio.2018.10.003.
9. **Cardona E., Llano B., Penuela M., Juan Pena J., Rios L.A.** Liquid-hot-water pretreatment of palm-oil residues for ethanol production: An economic approach to the selection of the processing conditions. *Energy*. 2018. Vol. 160. P. 441-451. DOI: 10.1016/j.energy.2018.07.045.
10. **Pavlov I.N., Denisova M.N., Makarova E.I., Budaeva V.V., Sakovich G.V.** Versatile thermobaric setup and production of hydrotropic cellulose therein. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2015. Vol. 49. N 9-10. P. 847-852.
11. **Кащеева Е.И., Будаева В.В.** Определение реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. N 10. С. 5-11. DOI: 0.26896/1028-6861-2018-84-10-5-11.
12. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
13. **Liu L., Liu, W., Hou Q., Chen J., Xu N.** Understanding of pH value and its effect on autohydrolysis pretreatment prior to poplar chemi-thermomechanical pulping. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 196. P. 662-667. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.034.
14. **Batista G., Souza R.B.A., Pratto B., Dos Santos-Rocha M.S.R, Cruz A.J.G.** Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 275. P. 321-327.
15. **Michelin M., Teixeira J.A.** Liquid hot water pretreatment of multi feedstocks and enzymatic hydrolysis of solids obtained thereof. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 216. P. 862-869. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.06.018.
16. **Moniz P., Pereira H., Duarte L.C., Carvalho F.** Hydrothermal production and gel filtration purification of xylo-oligosaccharides from rice straw. *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 62. P. 460-465. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.09.020.
17. **Podgorbunskikh E.M., Ryabchikova E.I., Bychkov A.L., Lomovskii O.I.** Changes in the structure of cell wall polymers in thermomechanical treatment of highly lignified plant feedstock. *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 473. Part 1. P. 49-51. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012501617030046>.
18. **Ko J.K., Kim Y, Ximenes E, Ladisch M.R.** Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and Bioengineering*. 2015. Vol. 112. N 2. P. 252-262. DOI: 10.1002/bit.25349.
19. **Zhu R., Yadama V.** Effects of hot water extraction pretreatment on physicochemical changes of Douglas fir. *Biomass and Bioenergy*. 2016. Vol. 90. P. 78-89. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.03.028.
20. **Chen T-Y., Wen J-L., Wang B., Wang H-M., Liu C-F., Sun R-C.** Assessment of integrated process based on autohydrolysis and robust delignification process for enzymatic saccharification of bamboo. *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 244. P. 717-725. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.032.

Поступила в редакцию 07.09.2021

Принята к опубликованию 14.09.2021