

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 547.98

DOI: 10.53374/1993-0135-2024-2-80-87

Хвойные бореальной зоны. 2024. Т. XLII, № 2. С. 80–87

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОЭТАНОЛАМИНА. СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДУБИЛЬНОГО ЭКСТРАКТА

В. С. Федоров¹, Т. В. Рязанова¹, О. О. Мамаева¹, Е. В. Исаева¹, Н. В. Гончарова²

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
Российская Федерация, 670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, д. 40в, стр. 1
E-mail: fedorovvladimir1996@yandex.ru

*В статье приведены результаты исследований по совершенствованию технологии дубильных экстрактов из коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb. Изучен компонентный состав исследуемого сырья. Показано, что отходы механической окорки древесины лиственницы можно перевести в разряд сырья, пригодного для дубильно-экстрактового производства, если процесс извлечения дубильных веществ осуществлять водным раствором моноэтаноламина с концентрацией 5 %, продолжительность процесса 5 ч, при гидромодуле 14. Концентрация экстрактивных веществ в полученном экстракте составляет 41,5 г/л, а доброкачественность – 74,9 %. Проведены исследования по дублению кожевенной ткани огуночным способом с использованием дубильного экстракта, полученного из коры лиственницы, на примере овчины забайкальской породы. Изучены физико-механические и химические показатели готового полуфабриката, которые соответствуют предъявляемым требованиям согласно ГОСТ 4661–76.*

Ключевые слова: кора лиственницы, экстракция, моноэтаноламин, дубильные вещества, экстрактивные вещества, дубление.

Conifers of the boreal area. 2024, Vol. XLII, No. 2, P. 80–87

COMPLEX PROCESSING OF SIBERIAN LARCH BARK USING MONOETHANOLAMINE. STATEMENT 1. OBTAINING AND UTILIZATION OF TANNIN EXTRACT

V. S. Fedorov¹, T. V. Ryazanova¹, O. O. Mamaeva¹, E. V. Isaeva¹, N. V. Goncharova²

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

²East Siberia State University of Technology and Management
40v/1, Klyuchevskaya str., Ulan-Ude, 670013, Russian Federation

*The article presents the results of research on improving the technology of tannin extracts from the bark of Siberian larch *Larix sibirica* Ledeb. The component composition of the studied raw materials is studied. It is shown that the wastes of mechanical debarking of larch wood can be transferred to the category of raw materials suitable for tannin-extract production, if the process of extraction of tannins is carried out by aqueous solution of monoethanolamine with a concentration of 5 %, the duration of the process is 5 hours, at hydromodule 14. The concentration of extractive substances in the obtained extract is 41.5 g/l, and the benignity is 74.9 %. The research on tanning of leather fabric by dip-tanning method using tannin extract obtained from larch bark was carried out on the example of sheepskin of Zabaikal breed. The physical, mechanical and chemical parameters of the finished semi-finished product were studied, which meet the requirements according to GOST 4661–76.*

Keywords: larch bark, extraction, monoethanolamine, tannins, extractives, tanning.

ВВЕДЕНИЕ

Лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.) является ценным хвойным деревом, широко распро-

страненным в северных регионах России и Азии. Ее древесина обладает уникальным набором свойств, включая высокую прочность, долговечность и устой-

чивость к гниению. В связи с этим лиственница сибирская традиционно используется в различных отраслях промышленности, таких как строительство, судостроение и мебельное производство.

Кора лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) является ценным побочным продуктом лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности. Она составляет около 10–15 % от общего объема древесины. Отличительной особенностью коры от древесины является высокое содержание экстрактивных веществ, которые представлены практически всеми классами органических соединений.

Наибольший интерес представляют вещества полифенольной природы, которые являются активными метаболитами растительных организмов, участвуют в процессах обмена веществ, дыхания, являются антиоксидантной защитой, проявляют бактерицидные и фунгицидные свойства и используются в химической, фармацевтической, пищевой и кожевенной промышленности [1–6].

Для извлечения их из растительного материала используют различные экстрагенты. На состав экстрактов существенную роль оказывает как вид сырья, так и метод выделения. Эти различия в экстрактах, полученных различными методами, указывают на то, что процедуру экстракции необходимо выбирать в соответствии с конечным назначением экстракта.

Разработан способ выделения фитокомплекса из коры лиственницы сибирской путем экстракции ее этилацетатом, который проявляет антиоксидантную активность [7]. Кроме того установлено, что этилацетатный экстракт, полученный обладает капилляроукрепляющей активностью, высоким гастро- и гепатозащитным эффектом, а также оказывает стимулирующее влияние на центральную нервную систему [8–11].

В результате последовательной экстракции – этилацетатом, гексаном и водой были выделены и идентифицированы различные классы полифенольных соединений [12–16]. Установлено, что содержание фенольных соединений в этилацетатовом экстракте составляет 92,0 % [12]. Разнообразный состав полифенолов является биологически ценным и хорошим потенциалом для фармакологической, аграрной, пищевой и лесной промышленности.

Среди полифенолов особая роль принадлежит танинам, веществам, обладающим дубящей способностью.

Танины – это полифенолы с вяжущим вкусом, содержащиеся в растениях, которые могут связывать и осаждать белки. Хотя термин «танин» первоначально был получен из-за использования дубильных веществ при дублении шкур животных для изготовления кожи, этот термин широко применяется к любому полифенольному соединению, которое образует прочные комплексы с белками. Молекулярная масса танинов колеблется от 500 до более чем 3000. Существует два типа танинов: гидролизующие танины и конденсированные танины. В центре гидролизующего танина находится такой углевод, как D-глюкоза. Гидроксильные группы углеводов частично или полностью этерифицируются фенольными кислотами, такими как галловая кислота (в галлотанинах).

Конденсированные танины, известные как проантоцианидины, широко распространены в растениях, в частности содержатся в коре лиственницы. Они представляют собой полимеры из 2-50 (или более) флавоноидных единиц, которые не поддаются гидролизу. Некоторые очень крупные конденсированные танины нерастворимы, в то время как гидролизующие танины и большинство конденсированных танинов растворимы в воде. Все фенольные соединения крайне нестабильны и быстро превращаются в различные продукты реакции, этим объясняется сложность полифенолов в продуктах питания [17].

Одним из способов переработки коры хвойных пород является экстракционная переработка с получением дубильных экстрактов [18], которые используются в качестве дубителей при выделке кожи, придавая изделию прочностные и износостойкие свойства. Применение растительных дубителей – дешево и экологически безопасно [19–21].

Большое содержание древесины в виде отщепов в отходах механической окорки древесины практически исключает возможность использования воды в качестве экстрагента, так как выход дубильных веществ из такого сырья мал и экономически не целесообразен.

Замена растворителя, как было установлено ранее, показала, что использование водного раствора гидроксида натрия или этанольно-щелочного экстрагента позволяет увеличить выход экстрактивных веществ почти на порядок [22–23]. Однако эти экстракты, наряду с высоким выходом, имеют низкую доброкачественность и требуют дополнительной обработки для получения качественного экстракта [24]. Для повышения доброкачественности экстракта предложено проводить нейтрализацию его на катионообменной смоле КУ-2, с последующей ультрафильтрацией на полых волокнах, и сульфитированием концентрата для растворения флорафенов [25].

Другим альтернативным вариантом получения дубильного экстракта является использование вместо водного раствора гидроксида натрия водный раствор аминоспиртов, в частности моноэтаноламина (МЭА) [26; 27; 28]. Присутствие МЭА в экстрагенте способствует увеличению выхода экстрактивных веществ из растительного сырья, так как он является хорошим набухающим агентом. Использование МЭА в качестве экстрагента облегчает переход в жидкую фазу веществ различной природы, а также является слабым деструктурирующим агентом для лигнина. Кроме того, МЭА способен предотвращать окислительные процессы, а также ингибировать конденсацию полифенольных соединений и обеспечивать сохранность углеводного комплекса. В тоже время при наличии в составе экстрагента свободного аммиака [29] возможна реакция флавоноидов и полифлавоноидных дубильных веществ с аммиаком, которая приводит к мультиаминированию значительной доли фенольных гидроксигрупп, причем как на А, так и на В-кольцах флавоноидной структуры. Это, в свою очередь, приводит к олигомеризации и поперечному сшиванию посредством образования мостиков одиночных и двойных связей между флавоноидными звеньями.

Проведенные нами ранее исследования по изучению процесса экстракции водным раствором МЭА, показали, что этот экстрагент обеспечивает высокий выход экстрактивных веществ [30–32].

Экстракты, полученные с использованием МЭА, обладают антимикробными свойствами, в ряде случаев пролонгированного действия, которые обеспечиваются фенольными соединениями [33].

Целью данного исследования являлось изучение возможности комплексной переработки коры лиственницы сибирской на основе экстракции ее водным раствором МЭА и оценка потребительских свойств получаемых продуктов: МЭА экстракта в качестве дубителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие отходы механической окорки древесины лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb. с размером частиц 1–2 мм. Изучение компонентного состава проводили согласно методикам, принятым в химии растительного сырья [34; 35]. Экстрагирование проводили в две стадии: 1 – водным раствором моноэтаноламина с содержанием основного компонента не менее 5 %, гидромодуль (ГМ) 14, продолжительность процесса экстракции составляла 5 ч при температуре 90–98 °С; 2 – водой, гидромодуль (ГМ) 14, продолжительность процесса экстракции составляла 1 ч при температуре 90–95 °С [30–32]. Известно, что подготовка сырья для процесса экстракции является ключевым этапом, влияющим на интенсивность извлечения. Разрушение клеточной структуры можно осуществить в аппаратах размольного типа [36; 37] и тем самым сделать сырье более доступным для проникновения экстрагента. В данном случае 2 стадию экстракции проводили в аппаратах размольного типа.

Содержание экстрактивных веществ в экстрактах определяли гравиметрическим способом путем выпаривания аликвоты и доведения сухого остатка до постоянной массы [34; 35].

Количественное содержание флавоноидов в экстрактах в пересчете на авикулярин определяли с помощью спектрофотометра УФ 3000. К объему аликвоты экстракта добавляли 2%-ный спиртовой раствор хлорида алюминия и доводили до метки 95%-ным этиловым спиртом, оптическую плотность измеряли при длине волны 410 нм на фоне этилового спирта [38].

Определение водородного показателя осуществляли потенциометрическим методом.

Испытания технологических свойств дубильных экстрактов проводили на образцах меховой овчины забайкальской породы. Обработка мехового сырья проводилась окуночным способом. В качестве контроля использовали хромовое дубление.

Окуночное дубление растительными экстрактами проводили при комнатной температуре, при ГМ = 5 и рН = 6,2–8,5 (для корректировки водородного показателя использовали уксусную кислоту).

Длительность танидного дубления составляла 72 ч. После процесса дубления образцы овчины жировали и после пролежки сушили в свободном состоянии. Далее проводились механические операции, согласно

типовой технологии, принятой на ООО «МИП «ЭКОМ» (г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация).

Определение физико-химических показателей дубленой кожи. Относительное удлинение при разрыве и прочность на разрыв образцов дубленой кожи измеряли в соответствии со стандартами, принятыми в кожевенной промышленности. Для оценки термической эффективности и гидротермической стабильности кожаных материалов была определена температура усадки дубленного образца. Химические показатели дубленой кожи, такие как: массовая доля влаги, золы, не связанных жировых веществ и рН водной вытяжки оценивались в соответствии со стандартными процедурами [39; 40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение химического состава растительного сырья и выделение в чистом виде отдельных его компонентов связаны с большими трудностями: во-первых, из-за сложности строения этих веществ, во-вторых, из-за существования тесной связи между отдельными компонентами в исследуемом образце. До настоящего времени еще не найдено совершенных методов, позволяющих выделить основные компоненты из растительного сырья в неизменном состоянии, это обусловлено, прежде всего, их высокомолекулярной природой.

Результаты исследования компонентного состава коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb. представлены в табл. 1. Содержание компонентов рассчитывалось на единицу абсолютно сухого сырья.

Таблица 1
Компонентный состав коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb. до и после экстракции моноэтаноламином

Компонент	Содержание, % от а.с.с.
Минеральные вещества	3,3/4,2
Экстрактивные вещества	19,9/5,0
Легкогидролизуемые полисахариды	14,9/15,7
Трудногидролизуемые полисахариды	24,8/35,6
Всего полисахаридов	39,7/51,3
Негидролизуемая часть	36,4/39,5
Знаменатель – твёрдый остаток после экстракции 5 % водным раствором моноэтаноламина	
Относительная погрешность не более 5,0 %	

По компонентному составу кора лиственницы представляет лигно-углеводный комплекс. Содержание минеральных веществ в коре лиственницы сибирской составляет 3,3 %. Количество извлекаемых веществ в результате последовательной экстракции (водой и 95%-м этиловым спиртом) в коре лиственницы составляет до 19,9 %. Углеводная часть, представляющая комплекс легко- и трудногидролизуемых полисахаридов составляет 39,7 %. Негидролизуемая часть представлена в основном веществами фенольной природы, в частности лигнином и другими конденсированными структурами, на долю которых приходится до 36,4 %.

Изучение компонентного состава коры лиственницы сибирской, показало наличие высокого содержания экстрактивных веществ, что позволяет использовать данное сырье для экстракционной переработки с целью получения дубильного экстракта.

Так как таниды и другие полифенолы содержатся не только в полостях клеток, но и пропитывают клеточные стенки, то эффективность процесса извлечения экстрактивных веществ будет зависеть от способности реагента проникать в капиллярно-пористую структуру клеточной стенки. Таким экстрагентом является органический растворитель моноэтаноламин (МЭА). Использование МЭА в качестве добавки к основному экстрагенту воде, позволяет увеличить выход экстрактивных веществ.

Результаты влияния концентрации МЭА на выход экстрактивных веществ из коры лиственницы представлен в табл. 2 [28].

Таблица 2

Влияние концентрации моноэтаноламина на выход экстрактивных веществ коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb.

Компонент	Концентрация моноэтаноламина, %		
	0,5	2,75	5,0
Выход ЭВ, % от а.с.с.	20,9	34,5	40,4

Как видно из результатов исследований, приведенных в табл. 2 на выход экстрактивных веществ, существенную роль оказывает концентрация МЭА в. Наибольший выход экстрактивных веществ наблюдается при 5 %-м растворе МЭА и составляет 40,4 %.

О том, что входит в состав МЭА экстракта свидетельствуют результаты в табл. 1, из которых видно, что экстрактивные вещества и полифенолы, входившие в негидролизуемую часть, составляют более 50 % и менее 50 % приходится на вещества углеводного характера.

Экспериментальные исследования по определению оптимального режима экстракции проводили с использованием математических методов планиро-

вания экспериментов, в основу которых был положен план второго порядка – план на кубе. В качестве параметров оптимизации были выбраны: выход экстрактивных веществ и содержание флавоноидов (% от а.с.с.); независимые переменные: концентрация МЭА – X_1 и гидромодуль – X_2 . Температура и продолжительность процесса экстракции были застabilизированы.

В результате математической обработки экспериментальных данных при помощи пакета программы MathCad 14 получены уравнения регрессии, которые имеют следующий вид [30; 31]:

$$Y_1 = 6,97X_1 - 1,629X_2 - 0,713X_1^2 + 0,011X_2^2 + 0,14X_1X_2 + 26,49, \quad (1)$$

$$Y_2 = 5,350X_1 - 0,357X_2 - 0,062X_1^2 + 0,009X_2^2 - 0,214X_1X_2 + 1,428. \quad (2)$$

В качестве оптимального предложен следующий режим на первой стадии: концентрация МЭА – 5 %; гидромодуль – 14; продолжительность – 5 ч, температура – 90–95 °С.

Характеристика экстракта, полученного из коры лиственницы водно-моноэтаноламиновой смесью в оптимальном режиме приведена в табл. 3.

Согласно полученным экспериментальным данным видно, что экстракт обладает высокой доброкачественностью, что позволяет использовать его в качестве дубителя в кожевенной промышленности.

Дубление проводили на образцах меховой овчины забайкальской породы, отобранных по методу ассиметричной бахтармы. Обработку мехового сырья проводили окуночным способом. Длительность танидного дубления составляла 72 ч.

Органолептическая оценка готового полуфабриката показала, что кожаная ткань овчин танидного дубления получилась хорошо наполненной, мягкой пластичной по всей площади. Результаты физико-механических испытаний и химических исследований овчин представлены в табл. 4.

Таблица 3

Характеристика экстракта коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb.

Порода	pH экстракта	Концентрация экстрактивных веществ, г/л	Содержание флавоноидов, %	Доброкачественность экстракта, %
Лиственница сибирская	12,4	41,5	31,1	74,9

Таблица 4

Физико-механические и химические испытания танидного дубления

Показатель	Лиственница сибирская	Хромовое дубление
Температура усадки готового полуфабриката, °С	62; 63	76; 75
Массовая доля влаги, %	9,1	8,5
Массовая доля золы, %	5,0	7,3
Массовая доля не связанных жировых веществ, %	19,8	19,8
pH водной вытяжки	6,9	4,0
Нагрузка при разрыве целой овчины, для овчин площадью свыше 40 дм ² , кгс/мм ²	2,5	1,8
Удлинение полное для целых овчин при напряжении 4,9 МПа, %	30,1	40,0

В результате дубления происходит структурирование коллагена веществами, молекулы которых способны реагировать с полярными группами полипептидных цепей, образуя между ними гидролитически устойчивые мостики. Выдубленные коллагеновые волокна, могут деформироваться самопроизвольно при нагревании до определенной температуры.

Из результатов, приведенных в таблице видно, что температура усадки при использовании в качестве дубителя растительного экстракта обеспечивает сопоставимые значения температуры усадки в пределах 62–63 °С, что является ниже по сравнению с требованием ГОСТа 4661–76 и хромовым дублением. Такая температура может свидетельствовать об интенсивном процессе обработки. Для корректировки температуры усадки при 100 % прокрасе кожевенной ткани в рабочий раствор добавляют карбонат натрия в растворенном виде до pH = 3,6–3,8 и продолжают дубление до достижения необходимого значения температуры усадки. Важно учитывать это при выборе технологии производства в зависимости от требований к конечному продукту и эксплуатационным условиям.

Массовая доля влаги, которая оказывает существенную роль на тепловые и физические свойства материала, в меховом полуфабрикате составляет 9,1 %, что является допустимым в соответствии с установленными стандартами (не более 14 %).

Из полученных результатов видно, что содержание золы в меховом полуфабрикате, полученном при выделке мехового полуфабриката, находятся в пределах 5,0 % что является допустимой нормой.

Массовая доля не связанных жировых веществ в меховом полуфабрикате при таннидном и хромовом дублении составляет 19,8 %. Это свидетельствует о соблюдении стандартов и обеспечивает стабильность в качестве материала.

Водородный показатель (pH) водной вытяжки влияет на химическую стабильность и комфортность использования конечного продукта. Исходя из данных приведенных в таблице видно, что значения pH водной вытяжки при дублении растительным экстрактом находится в пределах 4,0–6,9 что подтверждает нейтральность или слабую кислотность, данный показатель не превышает допустимые значения.

Физико-механические показатели, такие как: нагрузка при разрыве целой овчины, для овчин площадью свыше 40 дм² и удлинение полное для целых овчин при напряжении 4,9 МПа свидетельствуют о прочностных характеристиках мехового изделия. Полученные результаты являются допустимыми, согласно требованиям ГОСТа 4661–76.

Таким образом, проведенные испытания свойств лиственничного МЭА экстракта, подтвердили его пригодность для выделки мехового полуфабриката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Древесные отходы, образующиеся в результате механической окорки древесины являются потенциальным и дешевым источником сырья для экстракционной переработки.

Использование водного раствора моноэтаноламина в качестве экстрагента для извлечения из коры ли-

ственницы сибирской дубильных веществ позволит получить экстракт с концентрацией экстрактивных веществ 41,5 г/л, доброкачественность экстракта составляет 74,9 %.

Полученный экстракт пригоден в качестве растительного дубителя при выделке кожи, о чем свидетельствуют соответствующие техническим условиям его физико-механические и химические показатели, установленные в результате опытно-производственных испытаний на ООО «МИП «ЭКОМ» (г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород / А. Б. Гаврилов, С. В. Горяинов, А. А. Мариничев [и др.] // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 51–58. DOI 10.14258/jcprn.2019024260.
2. Geana E.-I., Ciucure C. T., Tamaian R., Marinas I. C., Gaboreanu D. M., Stan M., Chitescu C. L. Antioxidant and Wound Healing Bioactive Potential of Extracts Obtained from Bark and Needles of Softwood Species. *Antioxidants* 2023, 12, 1383. <https://doi.org/10.3390/antiox12071383>.
3. Pizzi, A. Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications. *Biomolecules* 2019, 9, 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>.
4. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-Rich *Larix decidua* Bark Extract with Antimicrobial Activity against Respiratory-Tract Pathogens: A Novel Bioactive Ingredient with Potential Pharmaceutical and Nutraceutical Applications. *Antibiotics* 2021, 10, 789. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10070789>.
5. Горбылева Е. Л., Боровский Г. Б. Биостимуляторы роста и устойчивости растений терпеноидной природы и другие биологически активные соединения, полученные из хвойных пород // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, № 4(27). С. 32–41. DOI 10.21285/2227-2925-2018-8-4-32-41.
6. Fedorov V. S., Ryzanova T. V. Bark of Siberian Conifers: Composition, Use, and Processing to Extract Tannin. *Forests* 2021, 12, 1043. <https://doi.org/10.3390/f12081043>.
7. Патент № 2188031 (РФ). Фитокомплекс, обладающий антиоксидантной активностью, и способ его получения / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Н. В. Иванова, Ю. А. Малков, С. З. Иванова, Н. А. Онучина. 2002.
8. Бабкин В. А. Экстрактивные вещества древесины лиственницы: химический состав, биологическая активность, перспективы практического использования // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2017. № 2(20). С. 210–224.
9. Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
10. Левчук А. А., Беловежец Л. А., Онучина Н. А. Микробиологическая активность этилацетатных фракций древесины лиственницы сибирской // Фенольные соединения: свойства, активность, инновации. М., 2018. С. 470–473.

11. Влияние экстрагента на компонентный состав фенольного комплекса, извлекаемого из коры лиственницы Гмелина / Н. И. Гордиенко, Т. Е. Федорова, С. З. Иванова, В. А. Бабкин // *Химия растительного сырья*. 2008. № 2. С. 35–38.
12. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных пород Сибири: лиственницы (*Larix Sibirica L.*), сосны (*Pinus Sylvestris L.*), пихты (*Abies Sibirica L.*), ели (*Picea Obovata L.*) и кедра (*Pinus Sibirica Du Tour*). Л. А. Остроухова, Т. Е. Федорова, Н. А. Онучина [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2018. № 4. С. 185–195. DOI 10.14258/jcprtm.2018044245.
13. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина / С. З. Иванова, Т. Е. Федорова, Н. В. Иванова [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2002. № 4. С. 5–13.
14. Ivanova S. Z., Gorshkov A. G., Kuzmin A. V., Gordienko I. I., Babkin V. A. Phenolic compounds of Siberian and Dahurian larch phloem // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. Vol. 38. No. 7. Pp. 769–774. DOI: 10.1134/S1068162012070096.
15. Иванова С. З., Федорова Т. Е., Федоров С. В., Бабкин В. А. Сильбены коры лиственницы Гмелина // *Химия растительного сырья*. 2008. № 4. С. 83–88.
16. Fedorova T. E., Ivanova S. Z., Babkin V. A. Spiroflavonoid Compounds: Structure and Distribution in Nature Review // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2010. Vol. 36. № 7. Pp. 11–20. DOI: 10.1134/S1068162010070022.
17. Izawa K., Amino Y., Kohmura M., Ueda Y., Kuroda, M. Human–Environment Interactions – Taste // *Comprehensive Natural Products II*. 2010. Pp. 631–671. Doi:10.1016/b978-008045382-8.00108-8.
18. Федоров В. С., Рязанова Т. В., Еременко О. Н. Переработка коры хвойных с получением дубильных экстрактов // *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование : материалы междунауч.-практ. конф. (11–13 декабря 2021 г.)*. Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 2022. С. 27–34. DOI 10.53980/9785907599079_27.
19. Z. Sebestyén, E. Jakab, E. Badea, E. Barta-Rajnai, C. Şendrea, and Z. S. Czégény, “Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 138, pp. 178–187, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.022>.
20. É. Hansen, P. M. de Aquim, and M. Gutierrez, “Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: a review,” *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 89, Article ID 106597, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2021.106597>.
21. Hedberg Y. S. Chromium and leather: a review on the chemistry of relevance for allergic contact dermatitis to chromium // *Journal of Leather Science and Engineering*, vol. 2, pp. 20–15, 2020. <https://doi.org/10.1186/s42825-020-00027-y>.
22. Получение и облагораживание экстрактов из коры хвойных / О. Н. Еременко, П. В. Мишура, Т. В. Рязанова // *Хвойные бореальной зоны*. 2015. Т. 33, № 5-6. С. 291–295.
23. Экстрактивные вещества водно-щелочного экстракта коры сосны / Ю. А. Тюлькова, Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко, Т. М. Тарченкова // *Хвойные бореальной зоны*. 2013. Т. 31, № 3-4. С. 101–104.
24. Совершенствование производства дубильных экстрактов из коры хвойных с использованием щелочных экстрагентов / О. Н. Еременко, П. В. Мишура, Т. В. Рязанова, М. В. Ток // *Вестник КрасГАУ*. 2015. № 2(101). С. 90–95.
25. Гончарова, Н. В. Ультрафильтрация щелочных экстрактов коры лиственницы сибирской / Н. В. Гончарова, М. В. Ток, Т. В. Рязанова // *Химия растительного сырья*. 1998. № 2. С. 69–73.
26. Пермьякова Г. В., Лоскутов С. Р., Семенович А. В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моноэтаноламина // *Химия растительного сырья*. 2008. № 1. С. 37–40.
27. Пермаков Г. В., Лоскутов С. Р., Семенович А. В. Экстракция коры хвойных водно-органических экстрагентов // *Химия растительного сырья*. 2008. № 2. С. 43–46.
28. Влияние добавок моноэтаноламина на экстракцию коры *Larix sibirica* Ledeb / С. Р. Лоскутов, Г. В. Пермьякова, А. А. Анискина, Г. И. Перишкина // *Растительные ресурсы*. 1997. Т. 33, № 2. С. 74–78.
29. Braghiroli F., Fierro V., Pizzi A., Rode K., Radke W., Delmotte L., Parmentier J., Celzard A. (2013). *Reaction of condensed tannins with ammonia // Industrial Crops and Products*, 44, 330–335. doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.024.
30. Ябров В. И., Рязанова Т. В. Экстракция коры лиственницы моноэтаноламином // *Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов всеросс. науч.-практ. конф. (19 мая 2017 г.)*. Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 2017. С. 207–209.
31. Fedorov V., Ryazanova T. // *E3S Web of Conferences*. 2023. 390. 05038. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339005038>.
32. Влияние концентрации моноэтаноламина на выход экстрактивных веществ / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Р. А. Марченко, О. О. Мамаева // *Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : сб. материалов всерос. науч.-практ. конф. (29 октября 2021 г.)*. Красноярск : Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 2022. С. 352–354.
33. Изучение антимикробных свойств экстрактивных веществ хвойных / В. А. Сенашова, Г. В. Пермьякова, Н. В. Пашенова [и др.] // *Сибирский лесной журнал*. 2019. № 3. С. 71–77. DOI 10.15372/SJFS 20190309.
34. Оболенская А. В., Никитин В. М., Щеглов В. *Химия древесины и целлюлозы; Лесная промышленность: Москва, Россия, 1978. С. 367. ISBN 978-5-458-34022-9.*
35. Рязанова Т. В., Чупова Н. А., Исаева Е. В. *Химия древесины; LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG: Саарбрюккен, Германия, 2012; С. 428. ISBN 978-3-8473-7148-9.*

36. Рязанова Т. В., Чупрова Н. А., Ким Н. Ю. Об интенсификации процесса экстракции коры лиственницы сибирской в дезинтеграторе // Химия растительного сырья. 2000. № 1. С. 95–100.

37. Алашкевич Ю. Д., Марченко Р. А., Решетова Н. С. Процесс безножевой обработки волокнистой суспензии в установке «струя-преграда» // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 157–164.

38. Природные флавоноиды / Д. Ю. Корулькин, Ж. А. Абилов, Р. А. Музычкина, Г. А. Толстиков ; Рос. акад. наук, Сиб. отд., Новосиб. ин-т органической химии. Новосибирск : Академическое изд-во «Тео», 2007. 232 с.

39. International standard ISO 3376 IULTCS/IUP 6. Leather – Physical and mechanical tests – Determination of tensile strength and percentage elongation.

40. ГОСТ 4661–76. Овчина меховая выделанная. Технические условия. : дата введения 1977-01-01. Москва : ИПК «Издательство стандартов», 2002. 11 с.

REFERENCES

1. Sostav polifenolov v biomaterialakh rossiyskikh khvoynykh porod / A. B. Gavrilov, S. V. Goryainov, A. A. Marinichev [i dr.] // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2019. № 2. S. 51–58. DOI 10.14258/jcprm.2019024260.

2. Geana E.-I., Ciucure C. T., Tamaian R., Marinas I. C., Gaboreanu D. M., Stan M., Chitescu C. L. Antioxidant and Wound Healing Bioactive Potential of Extracts Obtained from Bark and Needles of Softwood Species. *Antioxidants* 2023, 12, 1383. <https://doi.org/10.3390/antiox12071383>.

3. Pizzi, A. Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications. *Biomolecules* 2019, 9, 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>.

4. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-Rich *Larix decidua* Bark Extract with Antimicrobial Activity against Respiratory-Tract Pathogens: A Novel Bioactive Ingredient with Potential Pharmaceutical and Nutraceutical Applications. *Antibiotics* 2021, 10, 789. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10070789>.

5. Gorbyleva E. L., Borovskiy G. B. Biostimulatory rosta i ustoychivosti rasteniy terpenoidnoy prirody i drugie biologicheski aktivnyye soyedineniya, poluchennyye iz khvoynykh porod // Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya. 2018. T. 8, № 4(27). S. 32–41. DOI 10.21285/2227-2925-2018-8-4-32-41.

6. Fedorov V. S., Ryazanova T. V. Bark of Siberian Conifers: Composition, Use, and Processing to Extract Tannin. *Forests* 2021, 12, 1043. <https://doi.org/10.3390/f12081043>.

7. Patent № 2188031 (RF). Fitokompleks, obladayushchiy antioksidantnoy aktivnost'yu, i sposob ego polucheniya / V. A. Babkin, L. A. Ostroukhova, N. V. Ivanova, Yu. A. Malkov, S. Z. Ivanova, N. A. Onuchina. 2002.

8. Babkin V. A. Ekstraktivnyye veshchestva drevesiny listvennitsy: khimicheskiy sostav, biologicheskaya aktivnost', perspektivy prakticheskogo ispol'zovaniya // Innovatika i ekspertiza: nauchnyye trudy. 2017. № 2(20). S. 210–224.

9. Babkin V. A., Ostroukhova L. A., Trofimova N. N. Biomassa listvennitsy: ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov. Novosibirsk, 2011. 236 s.

10. Levchuk A. A., Belovezhets L. A., Onuchina N. A. Mikrobiologicheskaya aktivnost' etilatsetatnykh fraktsiy drevesiny listvennitsy sibirskoy // Fenol'nyye soyedineniya: svoystva, aktivnost', innovatsii. M., 2018. S. 470–473.

11. Vliyanie ekstragenta na komponentnyy sostav fenol'nogo kompleksa, izvlekayemogo iz kory listvennitsy Gmelina / N. I. Gordiyenko, T. E. Fedorova, S. Z. Ivanova, V. A. Babkin // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2008. № 2. S. 35–38.

12. Opreddeniye kolichestvennogo sodержaniya ekstraktivnykh veshchestv iz drevesiny, korney i kory derev'yev khvoynykh porod Sibiri: listvennitsy (*Larix Sibirica* L.), sosny (*Pinus Sylvestris* L.), pikhty (*Abies Sibirica* L.), eli (*Picea Obovata* L.) i kedra (*Pinus Sibirica* Du Tour). L. A. Ostroukhova, T. E. Fedorova, N. A. Onuchina [i dr.] // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2018. № 4. S. 185–195. DOI 10.14258/jcprm.2018044245.

13. Flavonoidnyye soyedineniya kory listvennitsy sibirskoy i listvennitsy Gmelina / S. Z. Ivanova, T. E. Fedorova, N. V. Ivanova [i dr.] // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2002. № 4. S. 5–13.

14. Ivanova S. Z., Gorshkov A. G., Kuzmin A. V., Gordienko I. I., Babkin V. A. Phenolic compounds of Siberian and Dahurian larch phloem // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2012. Vol. 38. No. 7. Pp. 769–774. DOI: 10.1134/S1068162012070096.

15. Ivanova S. Z., Fedorova T. E., Fedorov S. V., Babkin V. A. Stil'beny kory listvennitsy Gmelina // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2008. № 4. S. 83–88.

16. Fedorova T. E., Ivanova S. Z., Babkin V. A. Spiroflavonoid Compounds: Structure and Distribution in Nature Review // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2010. Vol. 36. № 7. Pp. 11–20. DOI: 10.1134/S1068162010070022.

17. Izawa K., Amino Y., Kohmura M., Ueda Y., Kuroda, M. Human–Environment Interactions – Taste // Comprehensive Natural Products II. 2010. Pp. 631–671. DOI:10.1016/b978-008045382-8.00108-8.

18. Fedorov V. S., Ryazanova T. V., Eremenko O. N. Pererabotka kory khvoynykh s polucheniyem dubil'nykh ekstraktov // Kozha i mekh v XXI veke: tekhnologiya, kachestvo, ekologiya, obrazovaniye : materialy mezhdun. nauch.-prakt. konf. (11–13 dekabrya 2021 g.). Ulan-Ude: Vostochno-Sibirskiy gosudarstvennyy universitet tekhnologii i upravleniya, 2022. S. 27–34. DOI 10.53980/9785907599079_27.

19. Z. Sebestyén, E. Jakab, E. Badea, E. Barta-Rajnai, C. Şendrea, and Z. S. Czégény, “Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 138, pp. 178–187, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.022>.

20. É. Hansen, P. M. de Aquim, and M. Gutterres, “Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: a review,” *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 89, Article ID 106597, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2021.106597>.

21. Hedberg Y. S. Chromium and leather: a review on the chemistry of relevance for allergic contact dermatitis to chromium // *Journal of Leather Science and Engineering*, vol. 2, pp. 20–15, 2020. <https://doi.org/10.1186/s42825-020-00027-y>.

22. Polucheniye i oblagorazhivaniye ekstraktov iz kory khvoynykh / O. N. Eremenko, P. V. Mishura, T. V. Ryazanova // *Khvoynnye boreal'noy zony*. 2015. T. 33, № 5-6. S. 291–295.
23. Ekstraktivnyye veshchestva vodno-shchelochnogo ekstrakta kory sosny / Yu. A. Tyul'kova, T. V. Ryazanova, O. N. Eremenko, T. M. Tarchenkova // *Khvoynnye boreal'noy zony*. 2013. T. 31, № 3-4. S. 101–104.
24. Sovershenstvovaniye proizvodstva dubil'nykh ekstraktov iz kory khvoynykh s ispol'zovaniyem shchelochnykh ekstragentov / O. N. Eremenko, P. V. Mishchra, T. V. Ryazanova, M. V. Tok // *Vestnik KrasGAU*. 2015. № 2(101). S. 90–95.
25. Goncharova, N. V. Ul'trafil'tratsiya shchelochnykh ekstraktov kory listvennitsy sibirskoy / N. V. Goncharova, M. V. Tok, T. V. Ryazanova // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 1998. № 2. S. 69–73.
26. Permyakova G. V., Loskutov S. R., Semenovich A. V. Ekstraktsiya kory khvoynykh vodoy s dobavleniyem monoetanolamina // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2008. № 1. S. 37–40.
27. Permakov G. V., Loskutov S. R., Semenovich A. V. Ekstraktsiya kory khvoynykh vodno-organicheskikh ekstragentov // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2008. № 2. S. 43–46.
28. Vliyaniye dobavok monoetanolamina na ekstraktsiyu kory *Larix sibirica* Ledeb / S. R. Loskutov, G. V. Permyakova, A. A. Aniskina, G. I. Peryshkina // *Rastitel'nyye resursy*. 1997. T. 33, № 2. S. 74–78.
29. Braghiroli F., Fierro V., Pizzi A., Rode K., Radke W., Delmotte L., Parmentier J., Celzard A. (2013). *Reaction of condensed tannins with ammonia* // *Industrial Crops and Products*, 44, 330–335. doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.024.
30. Yabrov V. I., Ryazanova T. V. Ekstraktsiya kory listvennitsy monoetanolinom // *Molodyye uchenyye v reshenii aktual'nykh problem nauki : sb. materialov vseross. nauch.-prakt. konf. (19 maya 2017 g.)*. Krasnoyarsk: Sibirskiy gosudarstvennyy universitet nauki i tekhnologii imeni akademika M. F. Reshetneva, 2017. S. 207–209.
31. Fedorov V., Ryazanova T. // *E3S Web of Conferences*. 2023. 390. 05038. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339005038>.
32. Vliyaniye kontsentratsii monoetanolamina na Vychod ekstraktivnykh veshchestv / V. S. Fedorov, T. V. Ryazanova, R. A. Marchenko, O. O. Mamayeva // *Lesnoy i khimicheskiy kompleksey – problemy i resheniya : sb. materialov vseross. nauch.-prakt. konf. (29 oktyabrya 2021 g.)*. Krasnoyarsk : Sibirskiy gosudarstvennyy universitet nauki i tekhnologii imeni akademika M. F. Reshetneva, 2022. S. 352–354.
33. Izucheniye antimikrobynykh svoystv ekstraktivnykh veshchestv khvoynykh / V. A. Senashova, G. V. Permyakova, N. V. Pashanova [i dr.] // *Sibirskiy lesnoy zhurnal*. 2019. № 3. S. 71–77. DOI 10.15372/SJFS20190309.
34. Obolenskaya A. V., Nikitin V. M., Shcheglov V. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy; Lesnaya promyshlennost'*: Moskva, Rossiya, 1978. S. 367. ISBN 978-5-458-34022-9.
35. Ryazanova T. V., Chupova N. A., Isaeva E. V. *Khimiya drevesiny*; LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG: Saarbrücken, Germaniya, 2012; S. 428. ISBN 978-3-8473-7148-9.
36. Ryazanova T. V., Chuprova N. A., Kim N. Yu. Ob intensifikatsii protsessa ekstraktsii kory listvennitsy sibirskoy v dezintegratore // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2000. № 1. S. 95–100.
37. Alashkevich Yu. D., Marchenko R. A., Reshetova N. S. Protsess beznozhevoy obrabotki voloknistoy suspensii v ustanovke «struya-pregrada» // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2009. № 2. S. 157–164.
38. Prirodnyye flavonoidy / D. Yu. Korul'kin, Zh. A. Abilov, R. A. Muzychkina, G. A. Tolstikov ; Ros. akad. nauk, Sib. otd., Novosib. in-t organicheskoy khimii. Novosibirsk : Akademicheskoye izd-vo «Teo», 2007. 232 s.
39. International standard ISO 3376 IULTCS/IUP 6. *Leather – Physical and mechanical tests – Determination of tensile strength and percentage elongation*.
40. GOST 4661–76. *Ovchina mekhovaya vydelannaya. Tekhnicheskiye usloviya. : data vvedeniya 1977-01-01*. Moskva : IPK «Izdatel'stvo standartov», 2002. 11 s.

© Федоров В. С., Рязанова Т. В., Мамаева О. О.,
Исаева Е. В., Гончарова Н. В., 2024

Поступила в редакцию 10.10.2023
Принята к печати 15.04.2024