

Научная статья
УДК 54.056; 54.061
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-124-132>



Структура и сорбционная активность коры лиственницы после обработки зелеными реагентами

С.И. Цыганова✉, А.В. Левданский, А.М. Скрипников, О.П. Таран

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
г. Красноярск, Российская Федерация

Аннотация. В статье рассматривается структура и сорбционная активность коры лиственницы после обработки зелеными реагентами. Целью данного исследования является получение сорбентов из коры лиственницы путем обработки химическими методами. Проведено сравнение влияния нетоксичных и малотоксичных экстрагентов и реагентов, таких как вода, гексан, этанол и пероксид водорода, на структуру, сорбционные свойства обработанной коры, а также на состав выделяемых экстрактивных веществ. Установлено, что в процессе экстракции коры происходит трансформация основных ее компонентов, что приводит к формированию упорядоченных структур дальнего порядка. Наибольшие структурные изменения наблюдаются для коры, обработанной последовательно этанолом и пероксидом водорода, в основном за счет разложения гемицеллюлоз. Выявлено, что обработка коры таким способом способствует формированию мезопористой структуры. Сорбционная активность обработанной коры по метиленовому синему повышается в 6,5 раз по сравнению с сорбционной активностью исходной коры. Исследования экстрактивных веществ методами ИК-спектроскопии и ГХ-МС показали близкий состав экстрактов коры лиственницы, полученных при водной и этанольной обработках, которые содержат в основном фенольные и спиртовые соединения. Этанол-пероксидный раствор помимо них содержит сложные эфиры и производные карбоновых кислот. Выявлено, что гексановый экстракт коры лиственницы имеет в своем составе в основном терпены и их производные, которые широко применяются в качестве ценных компонентов в медицине и имеют большой потенциал как источник биосырья для зеленых полимеров.

Ключевые слова: кора лиственницы, экстракция, структура, состав, сорбционная активность

Благодарности. Авторы выражают благодарность д.х.н. Кузнецову Б.Н. за полезное обсуждение полученных результатов, а также к.х.н. Бондаренко Г.Н., к.х.н. Мазуровой Е.В. и к.х.н. Елсуфьеву Е.В. за помощь в проведении физико-химических исследований образцов. Авторы благодарят за предоставление научного оборудования Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (проект 0287-2021-0017).

Для цитирования: Цыганова С.И., Левданский А.В., Скрипников А.М., Таран О.П. Структура и сорбционная активность коры лиственницы после обработки зелеными реагентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 1. С. 124–132. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-124-132>.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Structure and sorption activity of larch bark treated with green reagents

Svetlana I. Tsyganova✉, Alexander V. Levdansky, Andrey M. Skripnikov, Oxana P. Taran

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS,
Krasnoyarsk, Russian Federation

Abstract. The paper describes the structure and sorption activity of larch bark following treatment with green reagents. The aim was to obtain sorbents from larch bark by means of chemical treatment. The study compared the effect of non-toxic and low-toxic extraction agents and reagents, such as water, hexane, ethanol and hydrogen peroxide, on the structure, sorption properties of the treated bark, as well as on the composition of the extracted substances. It was established that the process of bark extraction involves

© Цыганова С.И., Левданский А.В., Скрипников А.М., Таран О.П., 2023

the transformation of its main components, leading to the formation of long-range ordered structures. The greatest structural changes were observed for the bark treated consecutively with ethanol and hydrogen peroxide, mainly due to the decomposition of hemicelluloses. Such treatment of the bark was revealed to contribute to the formation of a mesoporous structure. The methylene blue sorption of the treated bark is 6.5 times higher than that of the original bark. Studies of extracted substances using IR spectroscopy and GC-MS showed a similar composition of larch bark extracts obtained by aqueous and ethanol treatment, which contain mainly phenolic and alcohol compounds. In addition, the ethanol-peroxide solution contains esters and carboxylic acid derivatives. The hexane extract of larch bark was found to contain mainly terpenes and their derivatives, which are widely used as valuable components in medicine and have great potential as a source of biomaterials for green polymers.

Keywords: larch bark, extraction, structure, composition, sorption activity

Acknowledgements. The authors would like to thank Dr. Sci. B.N. Kuznetsov for useful discussion of the results, as well as Cand. Sci. G.N. Bondarenko, Cand. Sci. E.V. Mazurova and Cand. Sci. E.V. Elzufiev for their help in carrying out physicochemical studies of the samples. The authors express their gratitude for the provision of scientific equipment to the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

Funding. This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research, the Government of the Krasnoyarsk Territory, and the Regional Science Fund (grant no. 20-43-242904) within the framework of the State Assignment of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC KSC SB RAS (project O287-2021-0017).

For citation: Tsyganova S.I., Levdansky A.V., Skripnikov A.M., Taran O.P. Structure and sorption activity of larch bark treated with green reagents. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):124-132. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-124-132>.

ВВЕДЕНИЕ

Кора лиственницы является многотоннажным и малоутилизируемым отходом лесоперерабатывающей промышленности [1, 2]. Несмотря на богатый химический состав лиственничной коры, в которой содержатся танины, камеди, пектины, липиды и другие ценные экстрактивные вещества [3, 4], большая ее часть уходит в отходы, создавая серьезные проблемы пожароопасности и загрязнения окружающей среды [5, 6]. По этой причине актуален поиск способов химической переработки коры лиственницы в востребованные продукты.

При создании новых экстракционных методов переработки коры основное внимание уделяется повышению выходов экстрагируемых веществ и регулированию их состава [7–9]. В то же время изучение трансформации структуры коры под действием различных растворителей позволяет не только целенаправленно осуществлять выделение определенных компонентов экстрактивных веществ, но и регулировать характер пористой структуры проэкстрагированного остатка. Целенаправленное управление морфологией отработанной коры дает потенциальную возможность ее использования в качестве возобновляемого сырья для получения сорбентов и композиционных материалов [10–12].

Известно, что для извлечения экстрактивных веществ используют широкий спектр растворителей, включая достаточно токсичные реагенты (диэтиловый эфир, хлороформ, толуол и другие) [13–15]. Поэтому интерес представляет исследование влияния нетоксичных и малотоксичных растворителей и реагентов (вода, этанол, гексан и пероксид водорода) на трансформацию структуры коры и состав экстрагированных веществ. На наш взгляд, сравнительный комплексный анализ структурных

характеристик коры, экстрагированной различными растворителями с использованием различных методик, и состава полученных экстрактов позволит разработать оптимальные методики экстракции коры лиственницы.

Цель настоящей работы – установить состав, строение и сорбционную активность отработанной коры лиственницы, а также состав экстрактивных веществ при использовании нетоксичных (вода) и малотоксичных растворителей и реагентов (гексан, этанол, пероксид водорода).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали измельченную (фракция менее 2 мм) кору лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). Материал выдерживали в дистиллированной воде в течение одних суток и затем сушили при температуре 80 °С.

Гексановый экстракт из коры выделяли следующим образом: измельченную кору и гексан (х.ч., ЗАО «Химреактивснаб», Россия) в весовом отношении 1:10 загружали в колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятили в течение 2–3 ч на водяной бане с последующим фильтрованием. Отфильтрованную кору сушили до постоянного веса при температуре 80 °С.

Этанольная обработка включала предварительное обессмоливание опилок коры гексаном, кипячение обессмоленной коры в 96%-м этаноле (весовое отношение 1:10) в течение 3 ч на водяной бане и последующее фильтрование. Твердый остаток коры промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса при температуре 50 °С.

Обработку проэкстрагированной коры лиственницы пероксидом водорода осуществляли в металлическом реакторе объемом 2000 мл. В реактор

загружали 1000 г проэкстрагированной этанолом коры лиственницы, добавляли 1500 мл 35%-го пероксида водорода, 100 мл 98%-й серной кислоты и 3400 мл воды. Полученную смесь нагревали при перемешивании до температуры 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2-х ч. Кору отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса при температуре 50 °С.

Для дальнейшего исследования использовали следующие образцы коры лиственницы (КЛ): после водной обработки (КЛ-Н₂O); после обработки гексаном (КЛ-С₆H₁₄); после обработки этанолом (КЛ-С₂H₅OH); после обработки этанолом и пероксидом водорода (КЛ-С₂H₅OH-Н₂O₂).

Содержание целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз в исходной и обработанной коре определяли согласно методике [16].

Образцы коры и высушенных экстрактов исследованы с помощью ИК-спектроскопии. Для съемки ИК-спектров готовили таблетки в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Регистрацию ИК-спектров образцов осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) в области 4000–400 см⁻¹ (разрешение 4 см⁻¹, количество сканов 50). Обработка спектральной информации проведена с помощью программы OPUS 5.0.

Идентификацию кристаллических фаз в образцах проводили на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3 (АО «Буревестник», Россия).

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (Hitachi, Япония) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа, предназначенного для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгеноспектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили за счет увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратнорассеянных и вторичных электронах.

Адсорбционную активность образцов определяли по сорбции йода¹ и по сорбции метиленового синего².

Высушенный гексановый экстракт анализировали на газовом хроматографе Agilent 7890A с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000A (Agilent Technologies, США) с использованием капиллярной колонки HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм в токе гелия (V_{He} = 1 см³/мин). Температурная программа: начальная температура колонки – 50 °С, изотерма в течение 2-х мин, скорость подъема – 4 °С/мин до 300 °С и выдержка при конечной температуре 5 мин. В качестве растворителя использован гексан. Весовое отношение сухой экстракт к растворителю 1:100. Идентификацию соединений

проводили на основе сравнения масс-спектров с использованием библиотеки NIST MS Search 2.3, а также атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический анализ исходной и обработанной коры лиственницы (табл. 1) показал, что заметное изменение состава основных компонентов коры происходит после ее последовательной обработки этанолом и пероксидом водорода: содержание целлюлозы и лигнина повышается примерно на 10%, а содержание гемицеллюлоз уменьшается на 20%.

Таблица 1. Содержание лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в исходной и обработанной коре лиственницы

Table 1. Content of lignin, cellulose and hemicelluloses in the original and treated larch bark

Образец	Химический состав, масс.%		
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
КЛ	27,6	30,6	24,1
КЛ-Н ₂ O	27,3	31,1	23,8
КЛ-С ₆ H ₁₄	27,9	31,1	24,3
КЛ-С ₂ H ₅ OH	27,7	30,2	24,3
КЛ-С ₂ H ₅ OH-Н ₂ O ₂	30,1	35,3	17,5

СЭМ-изображения исходной коры после ее экстракции, представленные на рис. 1, характеризуют текстуру обработанной коры как более рыхлую, пористую по сравнению с необработанной корой.

При рентгенографических исследованиях образцов на дифрактограммах (рис. 2) появляются характерные дифракционные максимумы в области углов

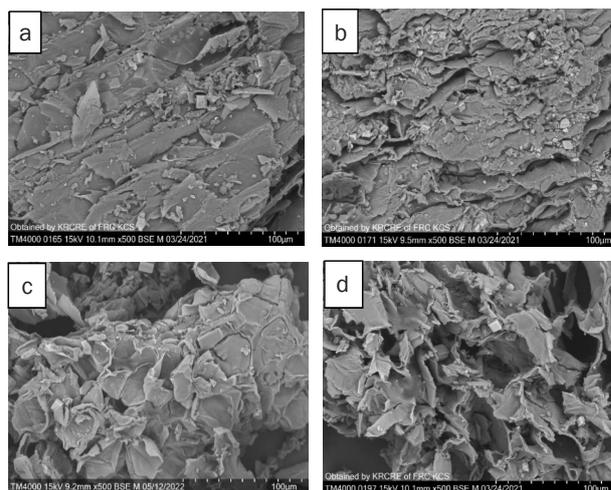


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов исходной коры (а), после ее экстракции водой (б), гексаном (с) и смесью этанола с пероксидом водорода (д)

Fig. 1. SEM images of the initial bark (a), after bark extraction with water (b), hexane (c), and the mixture of ethanol and hydrogen peroxide (d)

¹ГОСТ 33618-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения йодного числа. М.: Стандартинформ, 2019. 9 с.

²ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. М.: Изд-во стандартов, 1993. 22 с.

рассеяния 2θ $15-16^\circ$ и $22,5^\circ$, свидетельствующие о наличии аморфно-кристаллической структуры целлюлозы [17, 18]. Интенсивность основного рефлекса отражения (002) на дифрактограмме образца коры, экстрагированной гексаном, заметно ниже, чем в спектрах других образцов, что указывает на частичную аморфитизацию структуры целлюлозы.

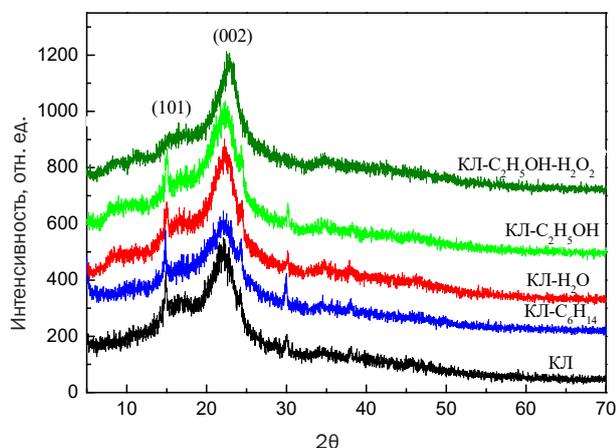


Рис. 2. Дифрактограммы исходной коры лиственницы и коры лиственницы после экстракции H_2O , C_6H_{14} , C_2H_5OH , $C_2H_5OH-H_2O_2$

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the initial larch bark and after extraction with H_2O , C_6H_{14} , C_2H_5OH , $C_2H_5OH-H_2O_2$

Более того, в спектрах коры после ее экстракции наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния кристаллической структуры целлюлозы, о чем свидетельствует смещение рефлекса отражения (002) в сторону больших углов, а наличие гало в малоугловой области ($8-10^\circ$) в этих спектрах может быть связано с образованием кристаллоподобных структур дальнего порядка, имеющих большие межплоскостные расстояния. Отсутствие интенсивного рефлекса в направлении [101] на дифрактограмме образца $KL-C_2H_5OH-H_2O_2$, определяющего линейные размеры и форму поперечного сечения элементарных фибрилл кристаллической решетки целлюлозы, скорее всего, связано с глубоким разложением лигноцеллюлозной массы, особенно гемицеллюлоз, под действием H_2O_2 . По мнению авторов работ [19, 20], пероксид водорода активно взаимодействует с боковой карбонильной группой и углерод-углеродной двойной связью в структуре гемицеллюлоз.

Таким образом, в процессе экстракции коры происходит «мягкая» трансформация структуры коры с формированием более упорядоченных структур дальнего порядка. Наибольшая структурная трансформация характерна для образца, обработанного последовательно этанолом и пероксидом водорода, за счет разложения гемицеллюлозных структур.

Для детального описания функционального состава коры до и после экстракции водой, гексаном, этанолом и пероксидом водорода на рис. 3 представлены данные ИК спектрального анализа. В ИК-спектрах образцов коры лиственницы присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз³

[21]. Широкая полоса поглощения в области 3600 см^{-1} связана с валентными колебаниями OH-групп, вовлеченными в образование водородных связей. Полоса 2900 см^{-1} относится к C-H валентным колебаниям, а полоса при 1450 см^{-1} характеризует различные C-H-колебания метильных, метиленовых, метоксильных групп лигнина, гемицеллюлоз и целлюлозы. Интенсивные полосы при 1738 , 1625 и 1125 см^{-1} можно отнести к карбоксильным, карбонильным, ароматическим и сложноэфирным группам.

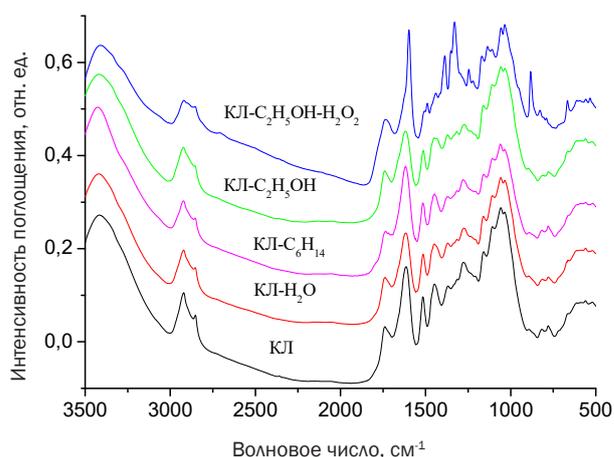


Рис. 3. ИК-спектры образцов коры лиственницы до и после экстракции реагентами (H_2O , C_6H_{14} , C_2H_5OH и $C_2H_5OH-H_2O_2$)

Fig. 3. IR spectra larch bark before and after extraction with reagents (H_2O , C_6H_{14} , C_2H_5OH and $C_2H_5OH-H_2O_2$)

Заметное уменьшение интенсивностей полос наблюдается при 1738 и 1625 см^{-1} в спектрах коры после экстракции образцов водой и этанолом, что, по-видимому, связано с селективным взаимодействием этих молекул с карбоксильными, карбонильными и сложноэфирными группами лигнина и гемицеллюлоз, приводящим к частичному удалению последних. Интересно отметить, что последовательная экстракция коры этанолом и пероксидом водорода приводит к усилению в спектре полосы при 1738 см^{-1} , а также к проявлению типичных для целлюлозы полос при 898 , 1625 , 1370 и 1125 см^{-1} , что еще раз подтверждает существенное влияние пероксида водорода на основные компоненты коры.

Общий характер спектров экстрактивных веществ (рис. 4) указывает на основное поглощение связанной OH-группы в спирте и феноле (R-OH-групп). Интенсивная полоса в области $3600-3000\text{ см}^{-1}$ характеризует наличие нескольких видов гидроксильных групп, включенных в межмолекулярные водородные связи, и наличие полимерных ассоциатов. Интенсивная полоса в области $1600-1650\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие ароматических групп. Важно отметить, что интенсивность полос поглощения в спектре этанольной фракции заметно выше, чем в спектре водного экстракта, что косвенно указывает на большее содержание спиртовых и фенольных соединений в растворе.

Спектр этанол-пероксидной фракции заметно отличается от выше представленных. Помимо слабых

³Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А. [и др.]. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002. 160 с.

полос в области 3400–2900 см⁻¹, наблюдаются интенсивные полосы 1717, 1136, 1024, 870 см⁻¹, которые характеризуют валентные колебания С=О в сложных эфирах, валентные колебания карбонильной группы, колебания гидроксильной группы и С–О-связей в карбоновых кислотах, т.е. окисление коры пероксидом водорода дает достаточно богатый состав экстракта.

Таким образом, спектральная картина экстрактивных веществ показывает близкий состав экстрактов коры лиственницы, полученных при использовании водной и этанольной обработок, содержащих в основном фенольные и спиртовые соединения. Этанол-пероксидный экстракт помимо них содержит сложные эфиры и производные карбоновых кислот, что хорошо согласуется с функциональным составом экстрагированной коры.

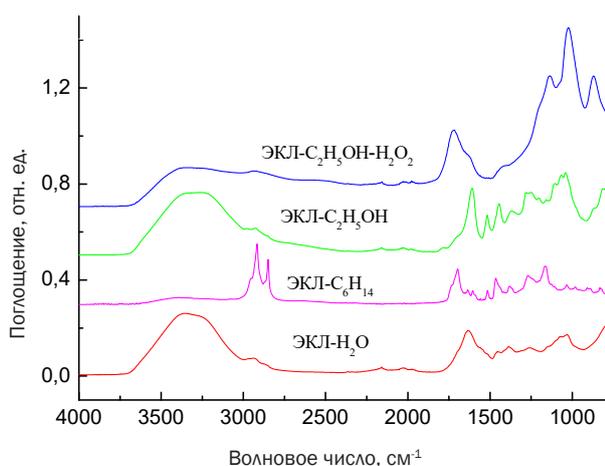


Рис. 4. ИК-спектры экстрактивных веществ, полученных при обработке коры лиственницы различными реагентами (H₂O, C₆H₁₄, C₂H₅OH и C₂H₅OH-H₂O₂)

Fig. 4. IR spectra of extractives obtained by larch bark treating with various reagents (H₂O, C₆H₁₄, C₂H₅OH and C₂H₅OH-H₂O₂)

Отдельно следует отметить, что ИК-спектры гексанового экстракта типичны для гексана, что не позволяет выявить основные составляющие экстракта. Поэтому анализ состава этого экстракта проведен газохроматографическим методом. На рис. 5 представлена хроматограмма, на которой выявлены 67 соединений, содержащихся в гексановом экстракте. Основными соединениями являются терпены и их производные (табл. 2).

Наибольшее содержание (59,4 отн.%) наблюдалось для дитерпенов и дитерпеноидов, из которых

Таблица 2. Состав гексанового экстракта, определенного методом ГХ-МС

Table 2. Composition of hexane extract determined by GC-MS method

Класс соединений	Содержание, отн. %
Монотерпены и монотерпеноиды	7,0
Дитерпены и дитерпеноиды	59,4
Тритерпены и тритерпеноиды	21,1
Итого:	87,5

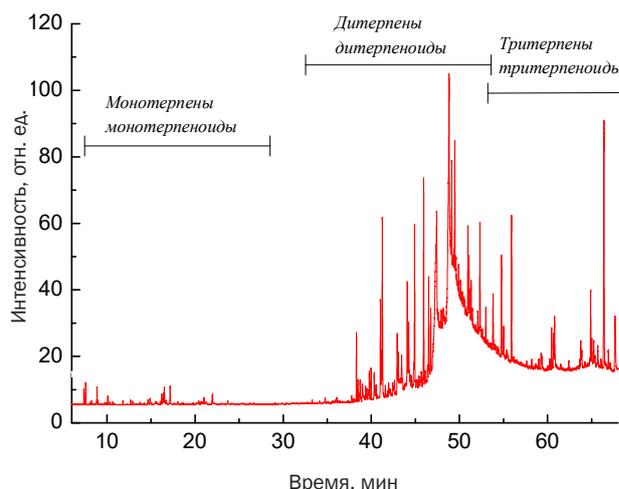


Рис. 5. Хроматограмма гексанового экстракта коры лиственницы

Fig. 5. Chromatogram of larch bark hexane extract

трициклические дитерпеновые кислоты составляют 13,6 отн.%, включая абиетиновую кислоту (12,9 отн.%). На долю тритерпеноидов приходится 21,1 отн.%, причем основным соединением является ситостенон – 9,2 отн.%. Помимо веществ терпенового ряда, в экстрактах присутствуют длинноцепочечные кислоты и их эфиры (6,3 отн.%): пальмитиновая кислота, этиловый эфир докозановой

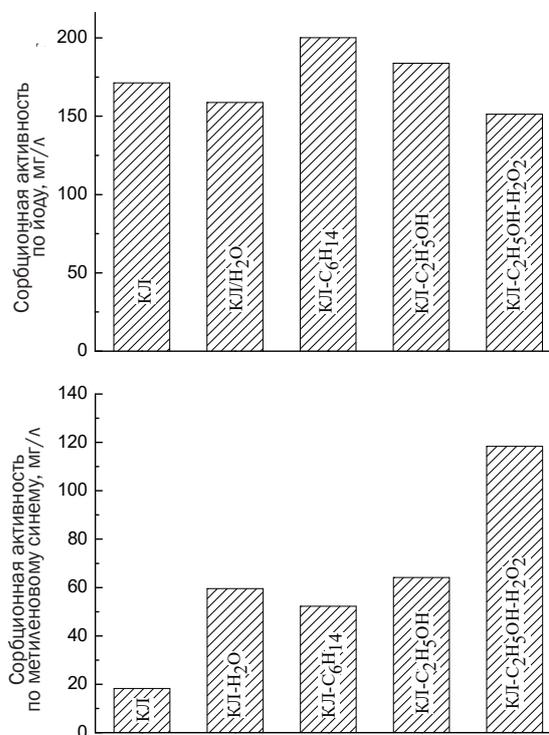


Рис. 6. Сорбционная активность образцов коры лиственницы до и после экстракции водой, гексаном, этанолом и пероксидом водорода

Fig. 6. Sorption activity of larch bark samples before and after extraction with water, hexane, ethanol, and hydrogen peroxide

кислоты, метиловый эфир тетракозановой кислоты и другие. Таким образом, состав гексановой фракции содержит терпены и их производные, которые применяются как основные компоненты смол, бальзамов, эфирных масел и т.п. [22].

Исходную и обработанную кору испытывали на сорбционную активность по йоду и метиленовому синему. Известно, что сорбция по йоду характеризует наличие микропор в образце, а сорбция по метиленовому синему в основном указывает на содержание мезопор.

На рис. 6 приведены результаты сорбционной активности образцов исходной и обработанной коры. Сорбционная активность по йоду образцов коры лиственницы до и после экстракции достаточно высокая и составляет более 150 мг/г. Наиболее микропористыми являются образцы, обработанные гексаном, их сорбционная активность по йоду достигает 200 мг/г. Кора после экстракции проявляет заметную сорбционную активность по метиленовому синему по сравнению с необработанной корой. При этом максимальная сорбционная активность по метиленовому синему наблюдается для коры, полученной после экстракции этанолом и пероксидом водорода. Можно предположить, что

формирование мезопористой структуры в основном связано с удалением гемицеллюлозных фрагментов, содержащихся в коре.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения мезопористых сорбентов и ценных экстрактивных веществ путем обработки коры малотоксичными экстрагентами и реагентами. Установлено, что образованию мезопористой структуры наилучшим образом способствует последовательная экстракция коры этанолом и пероксидом водорода.

Выявлены наиболее реакционноспособные функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Наиболее существенные изменения функционального состава коры и экстрактивных веществ наблюдаются при последовательной обработке этанолом и пероксидом водорода.

С помощью газохроматографического анализа определен состав гексановой фракции, полученной из коры лиственницы, который содержит до 60 отн.% дитерпенов и дитерпеноидов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. Vol. 11, no. 3. P. 7859–7888. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.Pasztor>.
2. Svoynin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 817. P. 012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/817/1/012033>.
3. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., et al. Green extraction of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 12, no. 8. P. 2668–2684. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2015.04.032>.
4. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review) // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 4, no. 9. P. 414–429. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-4-414-429>.
5. Kain G., Lienbacher B., Barbu M.-C., Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical-mechanical and thermal properties // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018. Vol. 76. P. 489–498. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1271-y>.
6. Tudor E.M., Barbu M.C., Petutschnigg A., Réh R., Krišt'ák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. Vol. 17, no. 3. P. 764. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030764>.
7. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation // *Cellulose*. 2015. Vol. 22, no. 5. P. 3359–3375. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0719-7>.
8. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., et al. 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. Vol. 10, no. 7. P. 789. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10070789>.
9. Bianchi S., Kroslovakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species // *Phytochemistry*. 2015. Vol. 120. P. 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2015.10.006>.
10. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood // *Journal of Wood Science*. 2019. Vol. 65. Article number: 9. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1780-x>.
11. Ighalo J.O., Adeniyi A.G. Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: an empirical review // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 35, no. 3. P. 101228. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>.
12. Цыганова С.И., Веприкова Е.В., Левданский А.В., Мазурова Е.В., Таран О.П. Влияние экстракции на структуру и сорбционную активность коры лиственницы // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2021. N 23. С. 6–18. <https://doi.org/10.17223/24135542/23/1>.
13. Сафина А.В., Тимербаев Н.Ф., Зиатдинова Д.Ф., Арсланова Г.Р. Экстракция ценных компонентов из лесосечных отходов // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2018. N 1. С. 109–119. <https://>

doi.org/10.17238/issn0536-1036.2018.1.109.

14. Акопян В.Б., Давидов Е.Р., Овешников И.Н., Пашинин А.Е., Рухман А.А., Ступин А.Ю. Экстракция смолы из сосновых опилок // Биотехнология. 2010. N 2. С. 65–69.

15. Schwanninger M., Hinterstoisser B. Comparison of the classical wood extraction method using a Soxhlet apparatus with an advanced extraction method // European Journal of Wood and Wood Products. 2002. Vol. 60, no. 5. P. 343–346. <https://doi.org/10.1007/s00107-002-0312-2>.

16. Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2012. 15 p.

17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials // Cellulose. 2016. Vol. 23, no. 2. P. 1073–1086. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0881-6>.

18. Алешина Л.А., Власова Е.Н., Грунин Л.Ю., Гру-

нин Ю.Б., Гуртов В.А., Коновалова К.А. [и др.]. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе: монография. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.

19. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 5. P. 776. <https://doi.org/10.3390/polym11050776>.

20. Wang L., Ouyang T., Dai X., Lu X., Liang H., Deng R., et al. Preparation of transparent cellulose membrane by hydrogen peroxide bleaching of cellulose-rich materials // Forest Engineering. 2018. Vol. 34, no. 1. P. 41–45.

21. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. Cellulosic nanocomposites: a review // BioResources. 2008. Vol. 3, no. 3. P. 929–980.

22. Das A.K., Islam Md.N., Faruk Md.O., Ashaduz-zaman Md., Dungani R. Review on tannins: extraction processes, applications and possibilities // South African Journal of Botany. 2020. Vol. 135. P. 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008>.

REFERENCES

1. Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark. *Bioresources*. 2016;11(3):7859-7888. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.Pasztor>.

2. Svoynkin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhbov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;817:012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/817/1/012033>.

3. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., et al. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019;12(8):2668-2684. <https://doi.org/10.1016/j.arabjoc.2015.04.032>.

4. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016;4(9):414-429. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-4-414-429>.

5. Kain G., Lienbacher B., Barbu M.-C., Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018;76:489-498. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1271-y>.

6. Tudor E.M., Barbu M.C., Petutschnigg A., Réh R., Krišt'ák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(3):764. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030764>.

7. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation. *Cellulose*. 2015;22(5):3359-3375. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0719-7>.

8. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., et al. 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(7):789. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10070789>.

9. Bianchi S., Kroslakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. *Phytochemistry*. 2015;120:53-61. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2015.10.006>.

10. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. *Journal of Wood Science*. 2019;65. Article number: 9. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1780-x>.

11. Ighalo J.O., Adeniyi A.G. Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: an empirical review. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;35(3):101228. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>.

12. Tsyganova S.I., Veprikova E.V., Levdansky A.V., Mazurova E.V., Taran O.P. Effect of extraction on the structure and sorption activity of larch bark. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija = Tomsk State University Journal of Chemistry*. 2021;(23):6-18. (In Russian). <https://doi.org/10.17223/24135542/23/1>.

13. Safina A.V., Timerbaev N.F., Ziatdinova D.F., Arslanova G.R. Extraction of valuable components from logging residues. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Lesnoy zhurnal = Bulletin of Higher Educational Institutions. Russian Forestry Journal*. 2018;(1):109-119. (In Russian). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2018.1.109>.

14. Akopjan V.B., Davidov E.R., Oveshnikov I.N., Pashinin A.E., Ruhman A.A., Stupin A.Ju. Extraction of resin from pine saws. *Biotehnologiya = Biotechnology*. 2010;(2):65-69. (In Russian).

15. Schwanninger M., Hinterstoisser B. Comparison of the classical wood extraction method using a Soxhlet apparatus with an advanced extraction method. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2002;60(5):343-346. <https://doi.org/10.1007/s00107-002-0312-2>.

16. Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D. *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*. Laboratory Analytical Procedure (LAP); 2012. 15 p.

17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*. 2016;23(2):1073-1086. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0881-6>.

18. Aleshina L.A., Vlasova E.N., Grunin L.Ju., Grunin Ju.B., Gurtov V.A., Konovalova K.A., et al. *Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them: monograph*. Petrozavodsk: Izd-vo PetrGU; 2014. 240 p. (In Russian).

19. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of

H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood. *Polymers*. 2019;11(5):776. <https://doi.org/10.3390/polym11050776>.

20. Wang L., Ouyang T., Dai X., Lu X., Liang H., Deng R., et al. Preparation of transparent cellulose membrane by hydrogen peroxide bleaching of cellulose-rich materials. *Forest Engineering*. 2018;34(1):41-45.

21. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*. 2008;3(3):929-980.

22. Das A.K., Islam Md.N., Faruk Md.O., Ashaduz-zaman Md., Dungani R. Review on tannins: extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*. 2020;135:58-70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цыганова Светлана Ивановна,
к.х.н., доцент, старший научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24,
Российская Федерация,
light@icct.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Левданский Александр Владимирович,
к.х.н., научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24,
Российская Федерация,
alexander.l@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5309-849X>

Скрипников Андрей Михайлович,
младший научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24,
Российская Федерация,
and-skripnikov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1574-8700>

Таран Оксана Павловна,
д.х.н., профессор, директор,
Институт химии и химической технологии
СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/24,
Российская Федерация,
taran.op@icct.krasn.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9452-5902>

Вклад авторов

С.И. Цыганова – приготовление образцов, анализ и обсуждение результатов исследований, написание статьи;
А.В. Левданский – проведение процесса экстракции коры, определение состава основных компонентов

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Svetlana I. Tsyganova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Senior Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC KSC SB RAS,
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036,
Russian Federation,
light@icct.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Alexander V. Levdansky,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC KSC SB RAS,
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036,
Russian Federation,
alexander.l@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5309-849X>

Andrey M. Skripnikov,
Junior Researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC KSC SB RAS,
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036,
Russian Federation,
and-skripnikov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1574-8700>

Oxana P. Taran,
Dr. Sci.(Chemistry), Professor, Director,
Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC KSC SB RAS,
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036,
Russian Federation,
taran.op@icct.krasn.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9452-5902>

Contribution of the authors

Svetlana I. Tsyganova – sample preparation, analysis and discussion of research results, writing the article;
Alexander V. Levdansky – carrying out the bark extraction process, determining the composition of the main components of the samples, discussing

приготовленных образцов, обсуждение результатов, написание методики процесса экстракции;
А.М. Скрипников – проведение анализа жидких продуктов после экстракции коры газохроматографическим методом, обсуждение результатов;
О.П. Таран – постановка задачи исследования, обсуждение полученных результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.11.2022.

Одобрена после рецензирования 26.02.2023.

Принята к публикации 28.02.2023.

the results, description the extraction process methodology;

Andrey M. Skripnikov – gas chromatographic analysis of liquid products after the bark extraction, discussion of the results;

Oxana P. Taran – problem statement, discussion of the obtained results.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 22.11.2022.

Approved after reviewing 26.02.2023.

Accepted for publication 28.02.2023.