

УДК 54.05

ВЫДЕЛЕНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

© *В.А. Левданский¹, А.В. Левданский¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2*}*

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660036 (Россия), e-mail: bnk@icct.ru*

² *Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Древесина лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Lebed.) содержит такие ценные биологически активные вещества, как флавоноид дигидрокверцетин (ДКВ) и полисахарид арабиногалактан (АГ), перспективные для использования в фармацевтической и пищевой промышленности. Актуальной задачей является совершенствование методов экстракционного извлечения этих соединений из древесины лиственницы. В данной работе изучена возможность одновременного извлечения дигидрокверцетина и арабиногалактана путем экстракции древесины лиственницы 5–25% водными растворами этанола. Показано, что экстракция древесины водными растворами с невысокой концентрацией этанола позволяет исключить стадию отделения смолистых веществ от целевых продуктов ДКВ и АГ. Путем экспериментальной оптимизации процесса водно-этанольной экстракции установлено, что наиболее высокий выход ДКВ (до 1.8%) и АГ (до 18.0%) достигается при экстракции древесины лиственницы, измельченной до частиц размером 1–3 мм, 15% раствором этанола в течение 2 ч. Показано, что предварительная механоактивация древесины лиственницы позволяет сократить продолжительность водно-спиртовой экстракции до 30 мин и получить ДКВ и АГ с высоким выходом. Строение ДКВ и АГ подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Идентификация и чистота выделенного из древесины лиственницы ДКВ подтверждена фотометрическим методом с использованием реакции образования цианидин-хлорида при нагревании ДКВ в этаноле в присутствии соляной кислоты.

Ключевые слова: древесина лиственницы, механоактивация, экстракция, дигидрокверцетин, арабиногалактан.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

Биомасса лиственницы содержит различные экстрактивные вещества с широким спектром полезных свойств. В древесине лиственницы сибирской содержится до 2.5% биологически активных флавоноидов, которые представлены в основном дигидрокверцетином (ДКВ), кверцетином и дигидрокемферолом. Содержание ДКВ в древесине лиственницы от суммы флавоноидов может достигать 90%, 8–9% приходится на кверцетин и дигидрокемферол [1]. Дигидрокверцетин (3,3',4',5,7-пентаоксифлаванон) обладает капилляропротекторными противовоспалительными и антигистаминными свойствами. Фармакологическими исследованиями установлено, что по капилляроукрепляющему действию ДКВ в зависимости от дозы превосходит применяемый в настоящее время кверцетин в 3–5 раз [2]. Дигидрокверцетин широко применяется в

Левданский Владимир Александрович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: vlevdanskij@mail.ru

Левданский Александр Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: alexsander.l@mail.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии природного органического сырья, профессор кафедры аналитической и органической химии, e-mail: bnk@icct.ru

медицине и пищевой промышленности качестве безвредной антиоксидантной добавки в многочисленной группе жиросодержащих пищевых продуктов [3–5]. В работах [6–8] показано, что введение в структуру ДКВ биогенных металлов (Zn, Cu и др.) повышает его антиоксидантную активность.

Другим важным веществом, содержащимся в древесине лиственницы, является полисахарид

* Автор, с которым следует вести переписку.

арабиногалактан. Содержание АГ в древесине лиственницы, в зависимости от места произрастания, времени года, возраста и части ствола может составлять от 10 до 20% [9]. Арабиногалактан используется как стабилизатор эмульсий, красок, в качестве поверхностно-активных веществ, в фармацевтической, пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [9–12]. Известные способы извлечения ДКВ из древесины лиственницы основаны на ее экстракции органическими растворителями в основном этилацетатом и ацетоном [13–15], а АГ выделяют экстракцией водой.

Цель данной работы – разработка эффективного способа, позволяющего одновременно извлекать из древесины лиственницы флавоноид ДКВ и полисахарид АГ.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*), заготовленной в окрестностях Красноярска в мае 2015 г. Для экстракции использовали древесину лиственницы, измельченную до частиц размером от 1 до 3 мм, содержащую 2,0% ДКВ и 19,9 арабиногалактана, влажность до 5%. Содержание ДКВ в древесине лиственницы определяли по методике, приведенной в работах [16, 17].

Выделение арабиногалактана и дигидрокверцетина из древесины лиственницы. В колбу объемом 2 л, снабженную обратным холодильником, загружали 100 г древесины лиственницы, предварительно измельченной до частиц размером от 1 до 3 мм, заливали 1,5 л воды или 5–25% водного раствора этанола и кипятили на водяной бане в течение 2 ч. Затем раствор отделяли от древесины фильтрованием и концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе до 60–80 мл, разбавляли при перемешивании 300 мл этилового спирта. Выпавший в осадок АГ отделяли фильтрованием, промывали на фильтре 40–50 мл этанола и высушивали при комнатной температуре. Маточный раствор в объеме 400–430 мл, оставшийся после выделения АГ, концентрировали под вакуумом до полного удаления растворителя. Затем в колбу с сухим остатком добавляли 350–400 мл 96%-го этанола, осветляющий активированный уголь и кипятили на водяной бане в течение 10 мин, отфильтровывали через фильтр, который на 10–15 мм заполнен оксидом алюминия. Полученный раствор концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе до полного удаления этанола. После удаления растворителя получали ДКВ в виде рыхлого порошка светло-желтого цвета.

Механоактивация древесины лиственницы. Древесину лиственницы, предварительно высушенную до влажности менее 1% и измельченную до частиц размером от 1 до 3 мм, подвергали механоактивации в шаровой виброцентробежной мельнице типа ВЦМ-50 при ускорении мелющих тел 80 м/с² и продолжительности 2 мин. В результате древесина лиственницы превращается в тонкоизмельченный порошок (муку).

Выделение арабиногалактана и дигидрокверцетина из механоактивированной древесины лиственницы. В двугорлую колбу объемом 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 50 г древесины лиственницы, предварительно измельченной до частиц размером от 1 до 3 мм и подвергнутой механоактивации, заливали 750 мл воды или 5–25% водного раствора этанола и при интенсивном перемешивании кипятили на водяной бане в течение 0,5 ч. Затем раствор отделяли от древесины фильтрованием и концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе до 35–40 мл, разбавляли при перемешивании 150 мл этилового спирта. Выпавший в осадок АГ отделяли фильтрованием, промывали на фильтре 25–30 мл этанола и высушивали при комнатной температуре. Маточный раствор в объеме 200–220 мл, оставшийся после выделения АГ, концентрировали под вакуумом до полного удаления растворителя. Затем сухой остаток растворяли в 180–200 мл 96%-го этанола, добавляли осветляющий активированный уголь, перемешивали в течение 10 мин, отделяли от активированного угля фильтрованием. Полученный раствор концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе до полного удаления этанола. После удаления растворителя получали ДКВ в виде рыхлого порошка светло-желтого цвета.

Методы исследования арабиногалактана и дигидрокверцетина. ИК-спектры АГ сняты с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 4000–400 см⁻¹. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.0). Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице КВг (2 мг образца / 1000 мг КВг).

ЯМР ¹³С-спектры АГ сняты при температуре 25 °С с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц в D₂O с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Тонкослойную хроматографию цианидинхлорида проводили на бумаге (ватман №1), элюент – уксусная кислота – соляная кислота – вода (30 : 3 : 10).

Для идентификации и определения чистоты ДКВ использовали фотометрический метод. Оптическую плотность исследуемых растворов ДКВ измеряли на фотометре КФК-3 в 1 см кювете в этаноле, содержащем 0,01% HCl, при 546 нм для цианидинхлорида (продукта превращения ДКВ) по методике, приведенной в работе [17].

Результаты и обсуждение

Основные способы выделения АГ основаны на экстракции древесины лиственницы водой. Известно, что при этом одновременно с АГ извлекается и некоторое количество ДКВ [9]. При экстракции древесины лиственницы органическими растворителями вместе с ДКВ извлекаются и смолистые вещества, загрязняющие ДКВ. В работе [18] показано, что при экстракции древесины лиственницы 80–86%-ным этанолом вместе с ДКВ извлекается большое количество смолистых веществ. Очистку этанольного экстракта ДКВ от смолистых веществ проводят в разделительной колонне в несколько этапов. Каждый этап длится в течение суток, при этом концентрацию этанола в экстракте на каждом этапе снижают. На последнем этапе концентрация этанола в водном экстракте составляет 9%, что позволяет избавиться от смолистых веществ.

С целью исключения стадии извлечения смолистых веществ при одновременном получении ДКВ и АГ нами предложено осуществлять экстракцию древесины лиственницы водными растворами с невысокой концентрацией этанола. В таблице 1 показано влияние концентрации этанола на выход ДКВ и АГ при экстракции древесины лиственницы водой и водноэтанольными растворами.

Установлено, что при увеличении в растворе концентрации этанола до 15% происходит резкое увеличение выхода ДКВ с 0.6 до 1.80% (табл. 1). Дальнейшее увеличение концентрации этанола практически не сказывается на увеличении выхода ДКВ. Однако увеличение концентрации этанола в экстракционном растворе до 15% приводит к снижению выхода арабиногалактана (табл. 1). Как видно из данных, приведенных в таблице 1, наиболее резкое снижение выхода АГ происходит при увеличении концентрации этанола в экстракционном растворе до 20–25%.

Из анализа данных таблицы 1 следует, что для обеспечения высокого выхода обоих продуктов оптимальная концентрация этанола в экстракционном растворе должна составлять 15%. При этом выход ДКВ достигает 1.8%, а АГ – 18.0%.

С целью интенсификации процесса извлечения ДКВ и АГ изучена экстракция водой и 5–25% водноспиртовыми растворами древесины лиственницы, подвергнутой механоактивации. Данные о выходе ДКВ и АГ приведены в таблице 2.

Из анализа данных, приведенных в таблице 2, следует, что предварительная механоактивация древесины лиственницы позволяет сократить продолжительность ее экстракции 15% водно-этанольным раствором с 2 ч до 0.5 ч, при этом выход и степень извлечения ДКВ и АГ практически не изменяются и остаются такими же, как при экстракции неактивированной коры в течение 2 ч.

Установлено, что экстракция древесины лиственницы водными растворами, содержащими более 15% этанола, является нецелесообразной, так как выход ДКВ при этом практически не увеличивается, а выход второго по значимости продукта переработки древесины лиственницы – АГ падает существенно.

Таблица 1. Влияние концентрации этанола на выход и степень извлечения ДКВ и АГ из механоактивированной древесины лиственницы при продолжительности экстракции 2.0 ч

Концентрация этанола в H ₂ O, %	Выход ДКВ %мас. от а.с.д.	Степень извлечения ДКВ, %	Выход АГ %мас. а.с.д.	Степень извлечения АГ, %
0	0.50	25.0	18.8	93.5
5	0.79	39.5	18.4	92.5
10	1.28	64.0	18.0	90.5
15	1.80	90.0	18.0	90.4
20	1.82	91.0	16.5	82.9
25	1.81	90.5	14.7	73.9

Таблица 2. Влияние концентрации этанола на выход и степень извлечения ДКВ и АГ из механоактивированной древесины лиственницы при продолжительности экстракции 0.5 ч

Концентрация этанола в H ₂ O, %	Выход ДКВ %мас. от а.с.д.	Степень извлечения ДКВ, %	Выход АГ %мас. от а.с.д.	Степень извлечения АГ, %
0	0.52	26.0	18.7	94.0
5	0.83	41.5	18.5	93.0
10	1.30	65.0	18.3	92.0
15	1.81	90.5	18.0	90.4
20	1.78	89.0	16.9	84.9
25	1.82	91.0	15.1	76.0

Строение полученного из древесины лиственницы АГ подтверждено методами ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Широкие полосы валентных колебаний функциональных групп в ИК-спектре АГ (рис. 1) свидетельствуют о его полимерной природе. В ИК-спектре АГ наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения в области 3422.7 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями. Валентные колебания групп CH_3 -, CH_2 - и CH - углеводных звеньев проявляются полосами поглощения в области 2922.7 см^{-1} . В интервале $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ находится ряд полос, принадлежащих валентным колебаниям эфирной C-O связи пиранозного и фуранозного циклов при 1040.0 , 1078.2 и 1155.7 см^{-1} . Присутствие в АГ β -гликозидной связи пиранозных колец подтверждается наличием полос поглощения 878.2 и 774.8 см^{-1} . Полоса поглощения 1641.2 см^{-1} средней интенсивности принадлежит молекулам воды, ассоциированным с матрицей биополимера.

Известно, что химические сдвиги атомов углерода $\text{C}1\text{--}\text{C}6$ в β -галактопиранозных звеньях главной цепи АГ наблюдаются, соответственно, при $103\text{--}104$, $70\text{--}71$, $72\text{--}73$, $68\text{--}69$, $75\text{--}76$, $61\text{--}62$ м.д. [19, 20]. Как видно из рисунка 2, в ^{13}C ЯМР-спектре, выделенном из древесины лиственницы, АГ присутствуют сигналы всех атомов углерода характерных для β -галактопиранозных звеньев. Для $\text{C}1$ – 103.4 м.д., $\text{C}2$ – 70.8 м.д., $\text{C}3$ – 72.8 м.д., $\text{C}4$ – 68.7 м.д., $\text{C}5$ – 75.4 м.д., $\text{C}6$ – 61.1 м.д.

Для идентификации и определения чистоты выделенного из древесины лиственницы ДКВ использовали известный метод его фотометрического количественного определения. Сущность метода состоит в переводе бесцветного ДКВ в окрашенное соединение – цианидинхлорид (рис. 3) и измерении интенсивности окраски полученного раствора [16, 17].

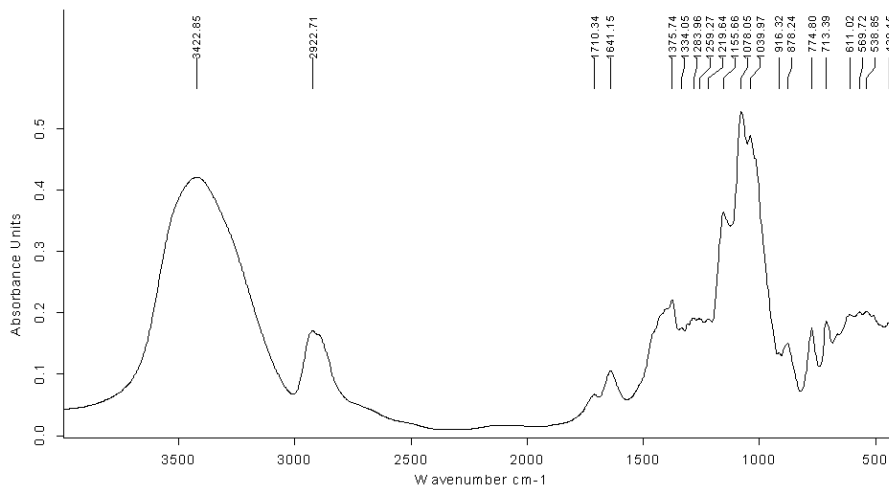


Рис. 1. ИК-спектр арабиногалактана

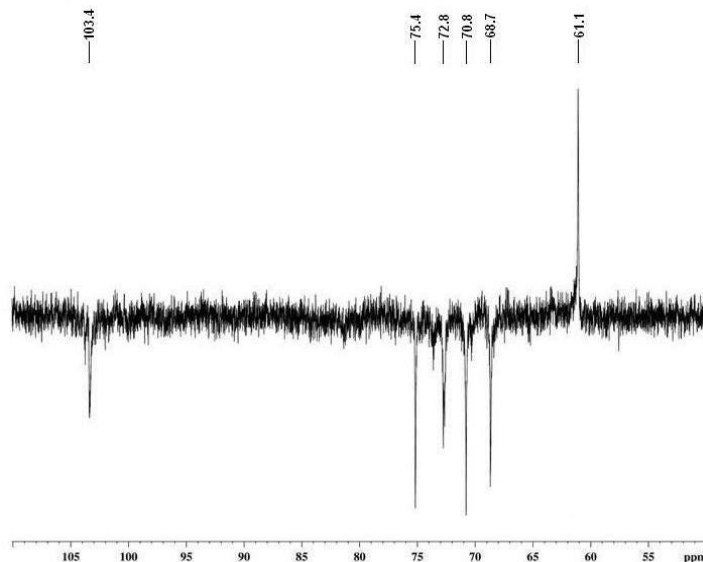


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектр арабиногалактана

Анализ методом ТСХ полученного цианидинхлорида показал наличие только одного пятна ярко-малинового цвета ($R_f=0.53$). При изучении хроматограммы в УФ-свете и парах йода других пятен не обнаружено, что подтверждает высокую чистоту полученного ДКВ. Максимум поглощения цианидинхлорида в ультрафиолетовой области спектра находится при $\lambda_{\max}=280$ нм, а в видимой области – при $\lambda_{\max}=546$ нм, что согласуется с данными, приведенными в работе [21].

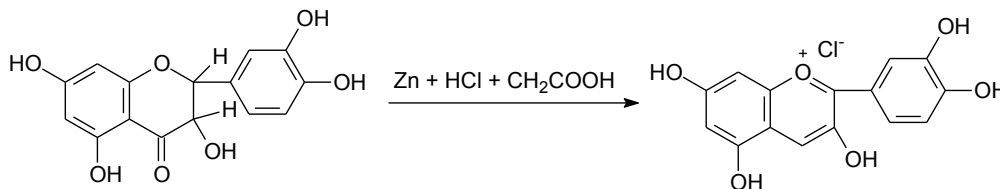


Рис. 3. Схема реакции превращения ДКВ в цианидинхлорид

Заключение

Предложен метод выделения ДКВ и АГ из древесины лиственницы, основанный на ее экстракции разбавленными водно-этанольными растворами. Экстракция древесины лиственницы водными растворами, содержащими от 5 до 25% этанола, позволяет исключить извлечение смолистых веществ, что значительно упрощает весь процесс выделения и очистки ДКВ и АГ.

Показано, что экстракция древесины лиственницы в течение 2 ч 15% раствором этанола позволяет одновременно извлекать ДКВ с выходом 1.8%, а АГ – с выходом 18.0%. Установлено, что предварительная механоактивация древесины лиственницы позволяет сократить продолжительность ее экстракции 15% раствором этанола до 0.5 ч и получить ДКВ с выходом 1.81%, а АГ – с выходом 18.0%.

Список литературы

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г., Святкин Ю.К., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1997. Т. 5. №1. С. 105–115.
2. Тюкавкина А.Н., Азаматцев А.Г., Руленко И.А. и др. Современные аспекты изучения лекарственных растений // *Сборник научных трудов НИИ фармации Минздрава и Медпрома РФ*. М., 1995. Т. 34. С. 30–46.
3. Патент №2014841 (РФ). Антиоксидантное, капилляропротекторное, противовоспалительное и антигистаминное средство / С.Я. Соколов, Н.А. Тюкавкина, В.К. Колхир, Ю.А. Колесник, А.П. Арзамасцев, Н.Г. Глазова, В.А. Зюзин, А.И. Багинская, В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова. – 1994.
4. Патент №2003260 (РФ). Способ производства массы для сахаристых кондитерских изделий на жировой основе / Г.Н. Болдина, И.А. Кондакова, Н.И. Смирнова, Н.А. Тюкавкина, Ю.А. Колесник, В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Ю.К. Святкин. – 30.11.1993.
5. Патент №2043030 (РФ). Способ производства молочного концентрата и способ контроля содержания в нем дигидрокверцетина / И.А. Радаева, Н.А. Тюкавкина, С.Я. Соколов, С.П. Шулькина, И.А. Руленко, В.А. Бабкин. – 10.09.1995.
6. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
7. Trofimova N.N., Stolpovskaya E.V., Babkin V.A., Fedorov S.V., Kalabin G.A., Goryainov S.V., Zolotarev E.E., Safonov A.Yu., Kashevskii A.V., Zhitov R.G. The structure and electrochemical properties of metal complexes with dihydroquercetin // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2015. Vol. 41. N7. Pp. 745–752. DOI: 10.1134/S1068162015070146.
8. Столповская Е.В., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А. Оценка антиоксидантной активности комплексных соединений дигидрокверцетина с ионами биогенных металлов // *Химия растительного сырья*. 2016. №4. С. 65–70. DOI: 10.14258/jcrpm.2016041402.
9. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2003. №1. С. 27–37.
10. Duco T., Williams P., Moutounet M., Pellerin P. Polysaccharides in wine: structures and roles // *Vignevine*. 2000. Vol. 27. N7/8. Pp. 36–40.
11. Mucalo M.R., Bullen C.R., Manley-Harris M., McIntire T.M. Arabinogalactan from the Western larch tree: A new, purified and highly water-soluble polysaccharide-based protecting agent for maintaining precious metal nanoparticles in colloidal suspension // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. N3. Pp. 493–504. DOI: 10.1023/a:1013757221776.
12. Цыганова Т.Б., Ильина О.А., Чемакина А.Б., Тюкавкина Н.А. и др. Новая пищевая добавка для производства мучных изделий // *Хлебопечение России*. 1997. №3. С. 23–24.

13. Патент №2158598 (РФ). Способ получения дигидрокверцетина / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Д.В. Бабкин, Ю.А. Малков. – 10.11.2000.
14. Патент №2000797 (РФ). Способ выделения дигидрокверцетина / В.А. Бабкин, Н.А. Тюкавкина, Л.А. Остроухова, Ю.К. Святкин, С.Я. Соколов. – 15.10.1993.
15. Патент №2346941 (РФ). Способ выделения дигидрокверцетина из древесины лиственницы и установка для его осуществления / А.Н. Кислицын., Е.Л. Мальчиков. – 20.02.2009.
16. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В. Получение кверцетина из древесины лиственницы сибирской в условиях «взрывного» автогидролиза в присутствии сернистокислотного натрия // Химия растительного сырья. 2003. №4. С. 37–41.
17. Еськин А.П., Левданский В.А., Полежаева Н.И. Метод количественного фотометрического определения дигидрокверцетина // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 41–45.
18. Патент №2372095 (РФ). Способ получения нативной формы дигидрокверцетина / А.Б. Гаврилов. – 10.11.2009.
19. Goellner E.M., Utermoehlen J., Kramer R., Classen B. Structure of arabinogalactan from *Larix laricina* and its reactivity with antibodies direct against type-II-arabinogalactans // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 86. N4. Pp. 1739–1744. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.006.
20. Антонова Г.Ф., Усов А.И. Структура арабиногалактана древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica ledeb.*) // Биоорганическая химия. 1984. Т. 10. №12. С. 1664–1669.
21. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. М., 1980. 304 с.

Поступила в редакцию 5 октября 2022 г.

После переработки 28 октября 2022 г.

Принята к публикации 1 ноября 2022 г.

Для цитирования: Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы водно-этанольными растворами // Химия растительного сырья. 2022. №4. С. 107–113. DOI: 10.14258/jcprm.20220411959.

Levdansky V.A.¹, Levdansky A.V.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2} ISOLATION OF DIHYDROQUERCETIN AND ARABINO-GALACTAN FROM LARCH WOOD WITH WATER-ETHANOL SOLUTIONS*

¹ *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50-24, Krasnoyarsk 660036 (Russia), e-mail: bnk@icct.ru*

² *Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)*

Siberian larch wood (*Larix sibirica* Lebed.) contains such valuable biologically active substances as dihydroquercetin (DHQ) and arabinogalactan (AG), promising for the use in the pharmaceutical and food industries. An urgent task is to improve the methods of extraction isolation of these compounds from wood. In this work, we studied the possibility of simultaneous isolation of dihydroquercetin and arabinogalactan by extraction of larch wood with 5–25% aqueous ethanol solutions. It has been shown that by extracting wood with aqueous solutions with a low concentration of ethanol, it is possible to exclude the stage of separation of resinous substances from the target products of DHQ and AG. By experimentally optimizing of water-ethanol extraction process, it was shown that the highest yields of DHQ (1.8% mas.) and AG (18.0% mas.) were achieved by extraction of larch wood, crushed to particles of 1–3 mm in size, with a 15% ethanol solution for 2 hours. That the preliminarily mechanical treatment of larch wood allows to reduce the time of water-alcohol extraction to 30 minutes and to obtain DHQ and AG with high yields. The structure of DHQ and AG was confirmed by FTIR and NMR spectroscopy. Identification and purity of DHQ isolated from larch wood were confirmed by a photometric method using the reaction of cyanidin chloride formation when DHQ in heated in ethanol in the presence of hydrochloric acid.

Keywords: larch wood, mechanical activation, extraction, dihydroquercetin, arabinogalactan.

* Corresponding author.

References

1. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., D'yachkova S.G., Svyatkin Yu.K., Babkin D.V., Onuchina N.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 1997, vol. 5, no. 1, pp. 105–115. (in Russ.).
2. Tyukavkina A.N., Azamatzsev A.G., Rulenko I.A. i dr. *Sbornik nauchnykh trudov NII farmatsii Minzdrava i Medproma RF*. [Collection of scientific works of the Research Institute of Pharmacy of the Ministry of Health and Medical Industry of the Russian Federation]. Moscow, 1995, vol. 34, pp. 30–46. (in Russ.).
3. Patent 2014841 (RU). 1994. (in Russ.).
4. Patent 2003260 (RU). 30.11.1993. (in Russ.).
5. Patent 2043030 (RU). 10.09.1995. (in Russ.).
6. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. *Biomassa listvenitsy: ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov*. [Larch biomass: from chemical composition to innovative products]. Novosibirsk, 2011, 236 p. (in Russ.).
7. Trofimova N.N., Stolpovskaya E.V., Babkin V.A., Fedorov S.V., Kalabin G.A., Goryainov S.V., Zolotarev E.E., Saffronov A.Yu., Kashevskii A.V., Zhitov R.G. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 745–752. DOI: 10.1134/S1068162015070146.
8. Stolpovskaya Ye.V., Trofimova N.N., Babkin V.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 4, pp. 65–70. DOI: 10.14258/jcprm.2016041402. (in Russ.).
9. Medvedeva Ye.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2003, no. 1, pp. 27–37. (in Russ.).
10. Duco T., Williams P., Moutounet M., Pellerin P. *Vigneveni*, 2000, vol. 27, no. 7/8, pp. 36–40.
11. Mucalo M.R., Bullen C.R., Manley-Harris M., McIntire T.M. *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, no. 3, pp. 493–504. DOI: 10.1023/a:1013757221776.
12. Tsyganova T.B., Il'ina O.A., Chemakina A.B., Tyukavkina N.A. i dr. *Khlebopecheniye Rossii*, 1997, no. 3, pp. 23–24. (in Russ.).
13. Patent 2158598 (RU). 10.11.2000. (in Russ.).
14. Patent 2000797 (RU). 15.10.1993. (in Russ.).
15. Patent 2346941 (RU). 20.02.2009. (in Russ.).
16. Kuznetsov B.N., Levanskiy V.A., Kuznetsova S.A., Polezhayeva N.I., Levanskiy A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2003, no. 4, pp. 37–41. (in Russ.).
17. Yes'kin A.P., Levanskiy V.A., Polezhayeva N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 1998, no. 3, pp. 41–45. (in Russ.).
18. Patent 2372095 (RU). 10.11.2009. (in Russ.).
19. Goellner E.M., Utermoehlen J., Kramer R., Classen B. *Carbohydr. Polym.*, 2011, vol. 86, no. 4, pp. 1739–1744. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.006.
20. Antonova G.F., Usov A.I. *Bioorganicheskaya khimiya*, 1984, vol. 10, no. 12, pp. 1664–1669. (in Russ.).
21. Tanchev S.S. *Antotsiany v plodakh i ovoshchakh*. [Anthocyanins in fruits and vegetables]. Moscow, 1980, 304 p. (in Russ.).

Received October 5, 2022

Revised October 28, 2022

Accepted November 1, 2022

For citing: Levanskiy V.A., Levanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 107–113. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220411959.

