

УДК 674.032.14:668.411:547.917

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРАБИНОГАЛАКТАНА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ

© *В.А. Бабкин, Н.А. Неверова**, Е.Н. Медведева, Т.Е. Федорова, А.А. Левчук

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1,
Иркутск, 664033 (Россия) e-mail: nadya_neverova@irioch.irk.ru*

Методами ВЭЖХ, ИК, количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C и спектрофотометрии исследованы образцы арабиногалактана (АГ), полученные водной экстракцией из древесины различных видов лиственницы: сибирской, Гмелина, Каяндера и ольгинской. Показано, что древесина исследованных видов лиственницы содержит значительное количество арабиногалактана (10–17% от массы а.с.д.) и может служить источником его промышленного получения. Изученные образцы АГ имеют близкие структурные и молекулярно-массовые характеристики, что может облегчить стандартизацию продукта при его промышленном производстве как из древесины одного вида лиственницы, так и из смешанного сырья.

Ключевые слова: древесина лиственницы, арабиногалактан, количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C , моносахаридный состав, ВЭЖХ, молекулярно-массовое распределение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН по проекту 5.7.2. «Создание экологически безопасной и ресурсосберегающей технологии комплексной переработки древесины и коры лиственницы – многотоннажного отхода деревоперерабатывающей промышленности, с целью производства высокоэффективных импортозамещающих продуктов медицинского, пищевого и технического назначения». Основные результаты исследования получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Введение

Водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ) перспективен в качестве сырья для производства биологически активных добавок (БАД) к пище и функциональных пищевых продуктов, кормовых добавок, косметических препаратов и др. [1]. В последние годы успешно развивается направление по использованию АГ в качестве носителя лекарственных веществ (ЛВ), позволяющему осуществлять адресную доставку ЛВ к тканям и органам человека и за счет этого существенно снизить эффективную терапевтическую дозу и токсичность ЛВ [2–4]. Исследования показали более высокую эффективность АГ как биологически активного вещества по сравнению с другими полисахаридами, а также перспективность его использования

Бабкин Василий Анатольевич – заведующий лабораторией химии древесины, доктор химических наук, профессор, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Неверова Надежда Анатольевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: nadya_neverova@irioch.irk.ru

Медведева Елена Николаевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: woodemed@irioch.irk.ru

Федорова Татьяна Евгеньевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: fte@irioch.irk.ru

Левчук Алексей Александрович – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: levchuk@irioch.irk.ru

в медицине [2–4]. Существенным преимуществом арабиногалактана перед другими биологически активными полисахаридами является доступность, так как источником его промышленного получения служит древесина лиственницы, которая, в зависимости от вида, содержит от 10 до 35% этого ценного полисахарида [5]. Лиственница – основная деревообразующая порода российских лесов. На территории Сибири и Дальнего Востока произрастают лиственницы сибирская (*L. sibirica* Ledeb.), Гмелина (*L. gmelinii* (Rupr.) Rupr.) и Каяндера (*L. cajanderi* Mayr.) [6, 7].

* Автор, с которым следует вести переписку.

В нашей стране впервые разработано два варианта технологии промышленного производства из древесины лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина арабиногалактана разной степени чистоты, пригодного для использования в фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и ветеринарии. Первый вариант – это процесс, совмещенный с производством дигидрокверцетина [8–10]; второй – самостоятельная экономичная технология производства АГ из опилок без предварительной экстракции древесины органическими растворителями [11].

Макромолекула АГ из древесины лиственницы имеет высокоразветвленное строение; главная цепь ее состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями β -(1→3) и, как правило, имеющих боковые ответвления. Боковые цепи макромолекул АГ представлены β -(1→6)-связанными димерными и единичными звеньями галактопиранозы. Арабинозные фрагменты включены в макромолекулу АГ в основном как боковые цепи, состоящие из 3-О-замещенных остатков β -L-арабинофуранозы и концевых остатков, представленных β -L-арабинопиранозой, β -D-арабинофуранозой и α -арабинофуранозой [5, 12, 13]. Имеются сведения о том, что звенья арабинозы присутствуют также в основной цепи макромолекулы [5].

Количественный моносахаридный состав и молекулярная масса (ММ) макромолекул АГ колеблются не только в зависимости от вида лиственницы, но и в пределах одного вида. Ранее нами показано, что физико-химические характеристики лиственничного арабиногалактана зависят также от способа выделения и очистки продукта [14].

Известно, что биологическая активность природных полисахаридов определяется их структурными особенностями. Для галактансодержащих полисахаридов важнейшими характеристиками являются величина галактанового кора, строение боковых углеводных цепей, а также молекулярная масса и способность образовывать межмолекулярные ассоциаты [15, 16]. Эти полисахариды обладают мембранотропностью, обусловленной наличием в их макромолекулах звеньев галактозы, способных связываться с асиалогликопротеиновыми рецепторами печени [17]. На примере АГ из лиственницы западной (*Larix occidentalis*) показано, что мембранотропность существенно зависит от молекулярной массы образцов [18–20].

Сравнительное исследование арабиногалактана, выделенного водной экстракцией из древесины различных видов лиственницы в одинаковых экспериментальных условиях, выполнено с целью расширения сырьевой базы для промышленного получения АГ, а также стандартизации продукта, предназначенного для применения в медицине, ветеринарии и пищевой промышленности.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали опилки, полученные из древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) (Осинский р-н Иркутской обл.; таблица 1, образцы 1 и 2), лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) (с. Выдрино, республика Бурятия; образцы 3 и 4), лиственницы Каяндера (*Larix cajanderi* Mayr.) (Магаданская обл., Ольский р-н, юг – образец 5, юго-восток – образец 6), а также отходы лесопиления – щепу из лиственницы сибирской (фирма «Madera», Иркутск; образец 7) и ольгинской (*Larix olgensis* var. *Koreana*) (Южная Корея; образец 8). Водную экстракцию древесного сырья осуществляли при гидромодуле 1 : 10, температуре 23 и 90 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Экстракт отфильтровывали и упаривали досуха. Арабиногалактан очищали осаждением из водного раствора экстракта в пятикратный избыток этанола. Осадок на фильтре промывали небольшим количеством этанола, затем ацетоном и высушивали. Содержание флавоноидов в высушенных образцах экстрактов и АГ определяли на спектрофотометре Unicо S2100 по интенсивности поглощения их комплексов с хлоридом алюминия при 400 нм, содержание таннинов – по интенсивности поглощения водных растворов образцов при 440 нм [21].

Состав углеводной фракции экстрактов и среднюю молекулярную массу образцов определяли методом ВЭЖХ с помощью хроматографической системы Agilent 1260 на колонке PL aquagel-ОН-40 8 μ m, 300×7,5 mm, с предколонкой PL aquagel-ОН Guard 8 μ m, 50×7,5 mm, откалиброванной по растворам стандартов – декстранов с молекулярной массой 25, 12, 5 kDa и D-галактозы. Термостатирование колонки при 25 °С. Спектры регистрировали на рефрактометрическом детекторе, термостатирование ячейки при 30 °С. Элюент – 0,1 М раствор LiNO₃, скорость подачи 1,0 мл/мин, объем петли 20 μ L. Степень полидисперсности макромолекул полисахарида определяли как соотношение среднемассовой и среднечисловой ММ (M_w/M_n). Удельное вращение 2%-ных водных растворов образцов АГ определяли при 20 °С с помощью поляриметра «Polamat А».

Спектры ЯМР ^{13}C образцов АГ регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D_2O . Соотношение звеньев арабинозы и галактозы в составе макромолекул АГ (Ara /Gal) рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей сигналов аномерных атомов углерода арабинозы и галактозы [14]. ИК спектры регистрировали в таблетках с KBr на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Настоящая работа выполнена в рамках систематического исследования экстрактивных веществ биомассы лиственницы, проводимого в лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН [22].

Представленные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что исследованные образцы древесины различаются как по содержанию водорастворимых экстрактивных веществ, так и по качественному составу экстрактов. Наименьшее количество водорастворимых веществ выделено из древесины лиственницы ольгинской. При этом играет роль не только вид лиственницы, но и район произрастания, что отчетливо проявляется при анализе древесины лиственницы Каяндера (образцы 5 и 6). Закономерно, что экстракты, полученные при комнатной температуре, обогащены арабиногалактаном и содержат меньше фенольных примесей, которые экстрагируются горячей водой наряду с АГ.

По данным ВЭЖХ, очищенные образцы АГ различаются по молекулярным массам и характеризуются довольно низкой полидисперсностью (табл. 2). Более высокую ММ имеет АГ из лиственницы Каяндера, наименьшую – продукт из лиственницы ольгинской. Кроме того, некоторые образцы содержат незначительное количество олигомерных продуктов. Подобные молекулярно-массовые характеристики имеют промышленные образцы АГ из западной лиственницы (*Larix occidentalis*), произрастающей в США (образец 9 фирмы «Lonza» и образец 10 фирмы «Sigma», таблица 2), а также промышленный АГ («Арабиногалактан», образец 11, ООО «Химия древесины» (Иркутск), выпускаемый по технологии [8–10]). АГ из лиственниц Гмелина и ольгинской, а также «Арабиногалактан» (ООО «Химия древесины») не содержат олигомерных примесей. ИК спектры всех исследованных образцов АГ идентичны и соответствуют приведенным в литературе [23].

Исследование образцов арабиногалактана методом количественной спектроскопии ЯМР ^{13}C позволяет определить соотношение количества галактозных и арабинозных единиц и оценить долю основных структурных галактозных фрагментов макромолекул АГ:



Таблица 1. Состав водных экстрактов, полученных из древесины различных видов лиственницы

№	Лиственница	Температура экстракции, °С	Выход, % от а.с.д.		Содержание в сухом остатке, %		
			сухой остаток	углеводы	углеводы	флавоноиды	таннины
1	сибирская	90	15,91	13,50	84,85	7,85	2,96
2	сибирская	23	14,24	12,69	89,12	2,99	1,90
3	Гмелина	90	17,20	15,49	90,06	3,59	2,03
4	Гмелина	23	14,56	14,00	96,15	1,33	1,94
5	Каяндера	90	11,74	9,67	82,40	1,11	0,78
6	Каяндера	90	20,64	17,25	83,58	2,19	0,33
7	сибирская (щепа)	90	11,29	9,27	82,11	2,92	5,91
8	ольгинская (щепа)	90	9,57	8,16	85,26	2,56	–

Относительные соотношения фрагментов **c**, **s** и **t** можно определить сравнением в спектрах ЯМР ^{13}C образцов АГ интегральных интенсивностей сигналов незамещенных атомов С-6 и С-3 галактозных звеньев и атомов С-6 и С-3 галактозы, участвующих в образовании гликозидных связей [13, 14].

Соотношение звеньев галактозы и арабинозы в макромолекулах АГ изученных видов лиственницы варьируется в довольно узких пределах: на 10÷12 единиц галактозы приходится 1 единица арабинозы (табл. 2). Для арабиногалактана лиственниц сибирской (образцы 1 и 2) и Каяндера (образцы 5 и 6) соотношение Gal/Ara составляет в среднем 10 : 1, лиственницы Гмелина (образцы 3 и 4) – 12 : 1. Наименьшее содержание арабинозных фрагментов в макромолекулах отмечено для АГ лиственницы ольгинской (образец 8). Эти данные могут быть полезными для прогнозирования мембранотропности полученных препаратов АГ: вероятно, образцы с более высоким содержанием галактозных звеньев будут более эффективны для адресной доставки ЛВ.

Соотношение звеньев галактозы в макромолекулах арабиногалактана **c** : **s** : **t** для АГ лиственницы сибирской составляет в среднем 8 : 3 : 6, для АГ лиственницы Гмелина – 8 : 5 : 6, для АГ лиственницы Каяндера – 8 : 4 : 6 (табл. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что АГ лиственницы Гмелина содержит в своем составе больше галактозных боковых цепей, состоящих из двух и более звеньев галактозы, и меньшее количество боковых арабинозных звеньев (учитывая соотношение Gal/Ara) по сравнению с АГ лиственниц сибирской и Каяндера. Для арабиногалактана лиственницы сибирской характерно наименьшее содержание звеньев **s** и, следовательно, макромолекулы АГ этого вида лиственницы содержат больше коротких ответвлений, состоящих из одного концевой галактозного звена. АГ лиственницы Каяндера занимает промежуточное положение по этим показателям.

Разные условия выделения образцов АГ также влияют на соотношение галактозных и арабинозных фрагментов в их составе. Экстракция при нагревании приводит к снижению содержания арабинозных звеньев в макромолекулах АГ по сравнению с образцами, выделенными при комнатной температуре. Очевидно, в процессе нагрева происходит частичное отщепление боковых арабинозных звеньев. Аналогичные данные получены нами ранее [14].

Сравнение данных спектров ЯМР ^{13}C образцов арабиногалактана лиственницы сибирской, Каяндера и Гмелина с промышленными образцами АГ («Арабиногалактан» ООО «Химия древесины», а также «Lonza» и «Sigma»), показывает, что они характеризуются довольно близкими структурными параметрами макромолекул (соотношение Gal/Ara и соотношение звеньев галактозы **c**:**s**:**t**), а также величинами молекулярных масс.

Таблица 2. Физико-химические характеристики выделенных образцов АГ

Образец	Состав углеводной фракции экстракта, %		ММ		M_w / M_n	Gal / Ara	$[\alpha]_D^{20}$
	АГ	Олигосахариды	АГ	Олигосахариды			
1	98,3	1,7	16820	720	1,4	11,7	+13
2	98,6	1,4	17290	670	1,3	9,5	+13
3	100	–	14620	–	1,5	12,4	+14
4	100	–	14980	–	1,3	12,0	+12
5	99,7	0,3	22700	545	1,3	9,3	...
6	99,6	0,4	18880	545	1,3	10,0	+13
7	98,6	1,4	16580	725	2,0	10,4	+13
8	100	–	12450	–	...	14,9	...
9	93,8	6,2	23630	1000	1,3	10,9	+12
АГ из <i>Larix occidentalis</i> («Lonza»)							
10	99,9	0,1	16550	645	1,2	9,9	+13
АГ из <i>Larix occidentalis</i> («Sigma»)							
11	100	–	17790	–	1,4	11,6	+14
«Арабиногалактан» (ООО «Химия древесины»)							

*Номера образцов соответствуют приведенным в таблице 1.

Таблица 3. Структурные параметры образцов АГ, рассчитанные из спектров ЯМР ^{13}C

Образец*	C-3 зам./ C-3 незам.	C-6 зам./ C-6 незам.	c	s	t	Ara / 20 Gal
1	0,90	1,80	8	2,9	6,0	1,7
2	0,87	1,85	8	3,2	6,0	2,1
3	0,74	2,19	8	4,9	5,9	1,6
4	0,74	2,13	8	4,8	6,0	1,7
5	0,86	1,93	8	3,5	5,8	2,2
6	0,78	1,83	8	3,8	6,5	2,0
7	0,84	1,97	8	3,6	5,9	1,9
8	1,3
9	0,85	1,88	8	3,4	6,0	1,8
10	0,81	1,87	8	3,7	6,2	2,0
11	0,74	1,91	8	4,3	6,5	1,7

*Номера образцов соответствуют приведенным в таблице 2.

Выводы

Установлено, что древесина исследованных видов лиственницы Сибирской, Каяндера, Гмелина и ольгинской – содержит значительное количество арабиногалактана (10–17% от массы а.с.д.) и может служить источником его промышленного получения.

Изученные образцы АГ имеют довольно близкие структурные и молекулярно-массовые характеристики, что может облегчить стандартизацию продукта при его промышленном производстве.

Список литературы

1. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27–37.
2. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Толстиков Г.А., Поляков Н.Э., Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Бабкин В.А. Механохимическое получение и фармакологическая активность водорастворимых межмолекулярных комплексов арабиногалактана и лекарственных веществ // Известия РАН. Серия химическая. 2008. №6. С. 1274–1282.
3. Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Брызгалов А.О., Душкин А.В., Толстиков Г.А. Арабиногалактан – растительный полисахарид как новое средство для клатрирования фармаконов // Доклады Академии наук. 2010. Т. 433, №5. С. 713–714.
4. Патент 2475255 (РФ). Способ получения противовирусного водорастворимого полимерного комплекса арби-дола / В.А. Бабкин, О.И. Киселев. 2013.
5. Clarke A.E., Anderson R.L., Stone B.A. Form and function of arabinogalactans and arabinogalactan-proteins // Phytochemistry. 1979. Vol. 18. Pp. 521–540.
6. Дылис Н.В. Лиственница Восточной Сибири и Дальнего Востока. М., 1961. 206 с.
7. Бенькова В.Е., Швейнгрубер Ф.Х. Анатомия древесины растений России. Атлас для идентификации древесины деревьев, кустарников, полукустарников и деревянистых лиан России. Берн, Штутгарт, Вена, 2004. 456 с.
8. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В. Экологически безопасная технология производства полисахаридов из отходов лесозаготовок и лесопиления для медицины, пищевой промышленности и сельского хозяйства // Российский химический журнал. 2011. Т. 55, №1. С. 10–16.
9. Патент 2447086 (РФ). Способ получения высокочистого арабиногалактана / Ю.А. Малков, Е.Н. Медведева, В.А. Бабкин. 2012.
10. Патент 2454429 (РФ). Способ получения арабиногалактана / Ю.А. Малков, Е.Н. Медведева, В.А. Бабкин. 2012.
11. Патент 2413432 (РФ). Способ получения арабиногалактана / Д.В. Бабкин, А.А. Угренинов. 2011.
12. Ponder G.R., Richards G.N. Arabinogalactan from Western larch. Part III: Alkaline degradation revisited, with novel conclusions on molecular structure // Carbohydrate Polymers. 1998. Vol. 34(4). Pp. 251–261.
13. Karacsonyi S., Kovacic V., Alfoldi J., Kubackova M. Chemical and ^{13}C studies of arabinogalactan from *Larix sibirica* L. // Carbohydrate Research. 1984. Vol. 134. Pp. 265–274.
14. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 25–32.
15. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24, №7. С. 483–501.
16. Арифходжаев А.О. Галактаны и галактансодержащие полисахариды высших растений // Химия природных соединений. 2000. №3. С. 185–197.
17. Groman E.V., Enriquez P.M., Chu Jung, Josephson L. et al. Arabinogalactan for hepatic drug delivery // Bioconjugate Chem. 1994. N5. Pp. 547–556.
18. Ponder G.R., Richards G.N. Arabinogalactan from Western larch. Part III. Alkaline degradation revisited, with novel conclusions on molecular structure // Carbohydrate Polymers. 1997. Vol. 34, N4. Pp. 251–261.

19. Prescott J.H., Groman E.V., Gyongyi G. New molecular weight forms of arabinogalactan from *Larix occidentalis* // Carbohydrate Research. 1997. Vol. 301. Pp. 89–93.
20. Prescott J., Enriquez P.M., Chu Jung, Menz E.T., Groman E.V. Larch arabinogalactan for hepatic drug delivery: isolation and characterization of a 9 kDa arabinogalactan fragment // Carbohydrate Research. 1995. Vol. 278. Pp. 113–128.
21. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 45–48.
22. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 236 с.
23. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Получение высококачественного арабиногалактана из древесины лиственницы // Химия древесины. 1976. №4. С. 60–62.

Поступило в редакцию 29 декабря 2014 г.

Babkin V.A., Neverova N.A.*, Medvedeva E.N., Fedorova T.E., Levchuk A.A. STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ARABINO GALACTAN OF DIFFERENT LARCH SPECIES

Federal Research Budget Institution, A.E. Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1 Favor sky Str., Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: nadya_neverova@irioch.irk.ru

A comparative study of arabinogalactan (AG) samples, isolated by aqueous extraction from wood of different larch species in the same experimental conditions, has been realized to increase the raw materials base for AG manufacture and the product standardization.

Sawdust, obtained from wood of *Larix sibirica* Ledeb., *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr., *Larix cajanderi* Mayr, as well as lumber wastes – wood chips from *Larix sibirica* Ledeb. and *Larix olgensis* var. *Koreana* are used for the investigations. The wood extractions are carried out with hydromodulus of 1 : 10 at 23 and 90 °C during 4 hours. Arabinogalactan is purified with extract precipitation from aqueous solution into ethanol, taken in excess.

It is found that the wood of investigated larch species contains a significant quantity of arabinogalactan (up to 10–17% by weight of absolutely dry wood) and can serve as the source of its manufacture. The extracts, obtained at room temperature, contain less phenolic impurities (flavonoids and tannins), which are extracted by hot water together with AG.

According to HPLC data, AG samples have a molecular mass from 12450 to 22700 Da, as well as they are characterized by rather low polydispersity (1,3–2,0). The samples, examined by quantitative ¹³C NMR spectroscopy, demonstrate the short range of variations of Gal/Ara in AG macromolecules of studied larch species: 1 link of arabinose relates to 10±12 units of galactose. It is found that the AG of Gmelinii larch contains in its structure more galactose side chains, consisting of two or more galactose units, and less number of arabinose side chains in compare with the same in AG of Siberian and Cajanderi larches. AG macromolecules of Siberian larch are characterized by heightened content of short side chains, consisting of one end unit of galactose. AG of Cajanderi larch occupies the intermediate position on these factors.

The data obtained indicate that the studied AG samples have quite close structural and molecular-mass characteristics that could facilitate the product standardization at its industrial manufacture.

Keywords: *Larix sibirica* Ledeb., arabinogalactan, quantitative ¹³C NMR spectroscopy, monosaccharide composition, HPLC, the molecular weight distribution.

References

1. Medvedeva E.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 1, pp. 27–37. (in Russ.).
2. Dushkin A.V., Meteleva E.S., Tolstikova T.G., Tolstikov G.A., Poliakov N.E., Neverova N.A., Medvedeva E.N., Babkin V.A. *Izvestiia RAN. Seriya khimicheskaya*, 2008, no. 6, pp. 1274–1282. (in Russ.).
3. Tolstikov T.G., Khvostov M.V., Bryzgalov A.O., Dushkin A.V., Tolstikov G.A. *Doklady Akademii nauk*, 2010, vol. 433, no. 5, pp. 713–714. (in Russ.).
4. Patent 2475255 (RU). 2013. (in Russ.).
5. Clarke A.E., Anderson R.L., Stone B.A. *Phytochemistry*, 1979, vol. 18, pp. 521–540.
6. Dylis N.V. *Listvennitsa Vostochnoi Sibiri i Dal'nego Vostoka*. [Larch Eastern Siberia and the Far East]. Moscow, 1961, 206 p. (in Russ.).
7. Ben'kova V.E., Shveingrubner F.Kh. *Anatomiia drevesiny rastenii Rossii. Atlas dlia identifikatsii drevesiny derev'ev, kustarnikov, polukustarnikov i derevianistykh lian Rossii*. [Anatomy of a timber plant in Russia. Atlas to identify the wood of trees, shrubs, dwarf shrubs and woody vines Russia]. Bern, Stuttgart, Vienna, 2004, 456 p. (in Russ.).
8. Babkin V.A., Malkov Iu.A., Medvedeva E.N., Trofimova N.N., Ivanova N.V. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2011, vol. 55, no. 1, pp. 10–16. (in Russ.).
9. Patent 2447086 (RU). 2012. (in Russ.).
10. Patent 2454429 (RU). 2012. (in Russ.).
11. Patent 2413432 (RU). 2011. (in Russ.).
12. Ponder G.R., Richards G.N. *Carbohydrate Polymers*, 1998, vol. 34(4), pp. 251–261.
13. Karacsonyi S., Kovacic V., Alfoldi J., Kubackova M. / *Carbohydrate Research*, 1984, vol. 134, pp. 265–274.
14. Medvedeva E.N., Fedorova T.E., Vanina A.S., Rokhin A.V., Es'kova L.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2006, no. 1, pp. 25–32. (in Russ.).
15. Ovodov Iu.S. *Bioorganicheskaya khimiia*, 1998, vol. 24, no. 7, pp. 483–501. (in Russ.).
16. Arifkhodzhaev A.O. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 2000, no. 3, pp. 185–197. (in Russ.).
17. Groman E.V., Enriquez P.M., Chu Jung, Josephson L. et al. *Bioconjugate Chem.*, 1994, no. 5, pp. 547–556.
18. Ponder G.R., Richards G.N. *Carbohydrate Polymers*, 1997, vol. 34, no. 4, pp. 251–261.
19. Prescott J.H., Groman E.V., Gyongyi G. *Carbohydrate Research*, 1997, vol. 301, pp. 89–93.
20. Prescott J., Enriquez P.M., Chu Jung, Menz E.T., Groman E.V. *Carbohydrate Research*, 1995, vol. 278, pp. 113–128.
21. Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Neverova N.A., Onuchina N.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 1, pp. 45–48. (in Russ.).
22. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. *Biomassa listvennitsy: ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov*. [Biomass larch: the chemical composition to innovative products]. Novosibirsk, 2011, 236 p. (in Russ.).
23. Antonova G.F., Tiukavkina N.A. *Khimiia drevesiny*, 1976, no. 4, pp. 60–62. (in Russ.).

Received December 29, 2014

* Corresponding author.

