

УДК 676.1.022.6.001.5; 676.014

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ КОРЫ СОСНЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСА АНТОЦИАНИДИНОВ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

© А.И. Чудина^{1,2}, И.Г. Судакова¹, С.А. Воробьев¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, bai77@list.ru

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

Предложен новый метод фракционирования коры сосны на антоцианидины и порошковую целлюлозу. Антоцианидины были выделены из коры сосны обработкой раствором соляной кислоты в этаноле с выходом 10.1 мас.%. Присутствие цианидина и дельфинидина в составе антоцианидинов подтверждено методом УФ-спектроскопии. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной каталитической делигнификации проэкстрагированной коры сосны после извлечения антоцианидинов. Процесс делигнификации проводили в среде уксусной кислоты – вода в присутствии катализатора MnSO₄ при гидромодуле 20, температуре 100 °C и продолжительности 4 ч. Путем математической оптимизации процесса делигнификации установлены оптимальные условия получения порошковой целлюлозы из коры сосны: концентрация H₂O₂ – 6.4 мас.% и CH₃COOH – 57.1 мас.%. Экспериментальный выход целлюлозы в оптимальных условиях составил 34.1 мас.%, а содержание в нем лигнина – 1.1 мас.%, целлюлозы – 86.4 мас.%. Индекс кристалличности целлюлозы составил 0.81, средний размер ее частиц – 2.74 мкм. Характеристики порошковой целлюлозы установлены методами элементного, химического анализа, ИКС, РФА, СЭМ, ЭДС и лазерной дифракции.

Ключевые слова: кора сосны, фракционирование, пероксидная каталитическая делигнификация, антоцианидины, порошковая целлюлоза.

Для цитирования: Чудина А.И., Судакова И.Г., Воробьев С.А., Кузнецов Б.Н. Фракционирование коры сосны с получением комплекса антоцианидинов и порошковой целлюлозы // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 151–161. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250418038>.

Введение

Основная часть отходов древесной коры сжигается для производства энергии или складируется в отвалах, которые загрязняют окружающую среду. Однако по своему химическому составу древесная кора является ценным возобновляемым ресурсом для получения востребованных химических веществ. Кора отличается от древесины пониженным содержанием целлюлозы (20–30 мас.%), высоким содержанием экстрактивных веществ (20–40 мас.%), лигнина (>30 мас.%) и золы (0.2–13.5 мас.%) [1]. Ценным компонентом экстрактивных веществ коры хвойных деревьев являются танины, которые применяются в качестве дубильных веществ, при получении связующих и имеют перспективы использования во многих других областях, в частности для получения биологически активных антоцианидинов. Последние могут быть получены при взаимодействии конденсированных танинов и соляной кислоты [2–4].

Антоцианидины являются природными полифенольными соединениями и относятся к классу флавоноидов. Они содержатся во фруктах, овощах, ягодах и во многих растениях. Антоцианидины используются в качестве пищевых красителей и биологически активных добавок [5]. Антоцианидины и их производные проявляют антиоксидантные свойства, защищают клетки от окислительного повреждения, а также снижают риск сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний [6].

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250418038s

** Автор, с которым следует вести переписку.

В последние годы возрос интерес к получению целлюлозного волокна из древесной коры [7, 8], а также к разработке способов извлечения нановолокон и нанокристаллов целлюлозы из различных видов коры [9–12]. В качестве предварительной обработки в этих методах используется извлечение танинов различными растворителями (ацетоном, горячей водой, изопропанолом и др.). Одним из перспективных экологически безопасных методов получения целлюлозы является каталитическая пероксидная делигнификация лигноцеллюлозной биомассы. В процессе пероксидной делигнификации древесины в реакционный раствор переходят окисленные фрагменты лигнина и часть углеводов, претерпевших различные изменения. Метод каталитической пероксидной делигнификации был исследован ранее для древесины [13], а для коры до настоящего времени не применялся.

Известны способы переработки коры в различные востребованные продукты, например, липиды, полифенолы и пектин [14], хвойный воск, проантоцианидины (или антоцианидины) и пектин [15, 16]. Оставшуюся проэкстрагированную кору в указанных способах используют для производства корокомпостных удобрений [14] или для получения активного угля [15, 16]. Остаток коры после экстрагирования содержит значительное количество целлюлозы, что дает возможность получения из таких остатков порошковой целлюлозы, предназначенной для технических целей. Порошковая целлюлоза может применяться для производства фильтрующих материалов, строительных смесей, полимерных композиций, для переработки на искусственные волокна [17].

Целью настоящей работы являлась разработка нового метода фракционирования коры сосны, основанная на интеграции стадий выделения антоцианидинов путем обработки коры соляной кислотой в среде этанола и каталитической пероксидной делигнификации обработанной коры в водном растворе уксусной кислоты с получением порошковой целлюлозы.

Экспериментальная часть

Исходное сырье и материалы. В качестве исходного сырья использовали измельченную обессмоленную петролейным эфиром кору сосны (*Pinus sylvestris*), собранную в Манском районе Красноярского края, в виде фракции, прошедшей через сито с размером ячейки 0,63 мм и приобретенные в «Химреактивснаб» следующие реагенты: уксусная кислота ледяная, этанол (96%), пероксид водорода (37%), соляная кислота (38%), сульфат марганца (чда).

Фракционирование коры сосны. Для фракционирования коры сосны на ценные химические продукты предложено использовать схему, приведенную на рисунке 1. Она включает обработку коры раствором соляной кислоты в этаноле с получением антоцианидинов и каталитическую пероксидную делигнификацию обработанной коры сосны в водном растворе уксусной кислоты.

Получение антоцианидинов осуществляли по методике, описанной в работе [18], обработкой обессмоленной коры сосны раствором 1 М соляной кислоты в этаноле при гидромодуле 10 и кипячении в течение 4 ч. Затем кору отделяли фильтрованием и дважды обрабатывали свежими порциями этанола при кипячении в течение 30 мин. Полученные растворы объединяли, концентрировали под вакуумом и осаждали антоцианидины холодной дистиллированной водой. Отфильтрованную кору сушили в вентилируемом сушильном шкафу при 60 °C в течение 16 ч. Кору сосны после извлечения антоцианидиновых соединений подвергали каталитической пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» при температуре 100 °C в течение 4 ч по методике, описанной в работе [13]. В реакционной смеси концентрацию пероксида водорода варьировали от 5 до 7 мас.%, уксусной кислоты – от 40 до 60 мас.%, при гидромодуле 20.

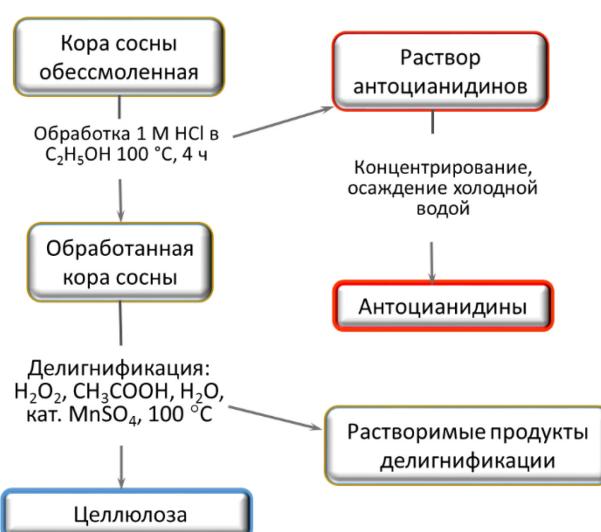


Рис. 1. Схема фракционирования коры сосны

Катализатор $MnSO_4$ добавляли в количестве 0.5% от массы коры сосны. Полученный целлюлозный продукт сушили при 60 °C. Выход целлюлозы рассчитывали весовым методом на массу абсолютно сухой обработанной коры сосны.

Анализ полученных продуктов. Химический состав исходной древесины и целлюлозного продукта определяли с использованием стандартных методик [19]: содержание целлюлозы – методом Кюршнера; содержание лигнина – гравиметрическим методом с помощью гидролиза пробы серной кислотой (72 мас.%); содержание легкогидролизуемых (ЛГ) полисахаридов – гидролизом образцов 2% HCl при 100 °C в течение 3 ч с последующим анализом гидролизатов.

Степень полимеризации порошковой целлюлозы определяли измерением характеристической вязкости в железовиннонатриевом комплексе (ЖВНК) при 20 °C с использованием капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-3 [19].

Регистрацию ИК-спектров образцов проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTtracer 100 (Shimadzu, Япония). Регистрировали ИК-спектр с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 4000–630 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} , число сканов – 32.

Рентгенограмма порошковой целлюлозы получена с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$). Съемку проводили в интервале углов 2θ от 10 до 50° с шагом 0.01° в кювете диаметром 2.5 см. Индекс кристалличности целлюлозы рассчитывали по формуле Сегала [20].

Изучение морфологии поверхности образцов порошковой целлюлозы осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа TM-4000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кВ, разрешением 20 мкм.

Размер частиц целлюлозы определяли методом лазерной дифракции на приборе Bettersizer S 3 Plus (Bettersize Instruments LTD, Китай).

Элементный состав образцов коры и порошковой целлюлозы определяли с использованием анализатора Vario El Cube ELEMENTAR (Германия), при контролируемом сжигании образца в чистом кислороде при температуре 1200 °C.

Термический анализ образца целлюлозы проводили с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) при нагреве в аргоне со скоростью 10 °C/мин от 30 до 800 °C. Обработку результатов измерений проводили с помощью пакета программ «NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.5.1.0».

Результаты и обсуждение

Танины, присутствующие в составе экстрактивных веществ коры, делятся на гидролизуемые и конденсированные танины. Гидролизуемые танины являются производными галловой кислоты, а конденсированные танины представляют собой олигомерные и полимерные проантоксианидины, состоящие из связанных единиц флаван-3-ола (катехина) [1]. Кислотный гидролиз конденсированных танинов в спиртовой среде приводит к образованию антоцианидинов. При обработке обессмоленной коры сосны 1М раствором соляной кислоты в этаноле при гидромодуле 10 и кипячении в течение 4 ч выход антоцианидинов составил 10.1% от массы коры.

Химический состав образцов исходной обессмоленной коры сосны и коры после извлечения антоцианидинов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Содержание компонентов в образцах коры сосны

Образец	Содержание основных компонентов, мас.%					W ⁴	СП ⁵
	Целлюлоза	Лигнин	ЛГ ¹	Экстрактивные вещества и др. ²	A ³		
Кора сосны после обессмоливания	22.1±0.7	46.3±1.3	12.8±0.6	17.3	1.5±0.05	6.4±0.06	932±25
Кора сосны после удаления антоцианидинов	26.9±0.7	54.8±1.6	5.7±0.3	12.4	0.2±0.04	1.4±0.05	519±16

¹ – легкогидролизуемые полисахариды; ² – рассчитано по разности (100-сумма определенных компонентов); ³ – зола;

⁴ – влажность; ⁵ – степень полимеризации целлюлозы.

Основным компонентом исходной обессмоленной коры является лигнин, на долю которого приходится 46.3 мас.% (44.1 мас.% – в пересчете на необессмоленную кору). Это значение близко к известным из литературы данным для коры сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* – 44.9 мас.% [21] и 46.6 мас.% [22]. В результате обработки коры спиртовым раствором соляной кислоты происходит удаление из коры танинов и их преобразования в антоцианидины, снижение в два раза содержания легкогидролизуемых полисахаридов, а также содержания золы в 7.5 раза. Эти обстоятельства, с одной стороны, привели к увеличению содержания лигнина до 54.8 мас.%, с другой стороны – к повышению содержания в ней целлюлозы и сделали кору более реакционноспособной в процессе последующей делигнификации за счет разрушения связей лигно-углеводного комплекса.

В результате проводимых обработок изменялась степень полимеризации целлюлозы, входящей в состав коры. Степень полимеризации целлюлозы снизилась с 932 до 519 после извлечения из коры антоцианидинов (табл. 1). Это, вероятно, связано с тем, что при обработке коры соляной кислотой происходит гидролиз аморфной части целлюлозы.

Выделение и состав антоцианидинов коры сосны. На рисунке 2 представлены спектры поглощения антоцианидинов, полученных из сосновой коры, в УФ-диапазоне (А) и в видимой области (Б). В УФ-спектре присутствует характерный для антоцианидинов максимум поглощения при 283 нм (рис. 2А). Отметим, что для цианидина, выделенного из коры пихты, этот максимум составил 280 нм [18].

Известно, что максимум поглощения в видимой области спектра для цианидина составляет 547 нм, для дельфинидина – 558 нм [23]. Наличие максимума поглощения в промежуточной области свидетельствует о наличии как цианидина, так и дельфинидина в смеси [24]. Следовательно, наличие максимума поглощения при 551 нм указывает на то, что антоцианидины, выделенные из коры сосны, содержат оба эти соединения (рис. 2Б, кривая 1). Антоцианидины, содержащие в фенольном кольце орто-расположенные гидроксильные группы, способны образовывать хелатные комплексы с Al^{3+} и некоторыми другими металлами. При этом происходит изменение окраски раствора антоцианидина, а в видимой области спектра поглощения происходит батохромный сдвиг максимума [25]. Растворы антоцианидинов, не имеющих орто-расположенных гидроксильных групп, в тех же условиях не меняют своего цвета и спектра. При добавлении спиртового раствора $AlCl_3$ к раствору антоцианидинов, выделенных из коры сосны, наблюдался батохромный сдвиг на 16 нм (рис. 2Б, кривая 2) и потемнение окраски, что подтверждает наличие в их составе цианидина и дельфинидина, которые имеют в своей структуре орто-расположенные гидроксильные группы (рис. в электронном приложении).

Оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации коры сосны, из которой извлечены антоцианидины. Изучено влияние условий проведения процесса каталитической пероксидной делигнификации (катализатор $MnSO_4$) коры сосны, из которой извлечены антоцианидины, на выход и состав целлюлозного продукта. Выбор температуры (100 °C) и продолжительности процесса пероксидной делигнификации (4 ч) был осуществлен с учетом результатов ранее выполненных исследований процесса пероксидной делигнификации хвойной древесины в присутствии катализатора $MnSO_4$ [26]. Поскольку кора сосны имеет высокое содержание лигнина, процесс делигнификации проводили при гидромодуле 20 и более высоком содержании пероксида водорода и уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе. Влияние концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты на выход и состав целлюлозных продуктов иллюстрируется таблицей 2.

Наибольшее влияние на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывает концентрация пероксида водорода (табл. 2). Увеличение концентрации пероксида водорода от 5 до 7 мас.% (при содержании CH_3COOH 50 мас.%) приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте с 3.2 до 1.9 мас.%, а содержания ЛГ полисахаридов – с 11.9 до 8.6 мас.%. При концентрации пероксида водорода 6 мас.% и различных концентрациях CH_3COOH в растворе образуются целлюлозные продукты с близким содержанием остаточного лигнина и ЛГ полисахаридов.

Для определения оптимальных условий процесса пероксидной делигнификации коры сосны, обеспечивающих высокий выход целлюлозного продукта с максимальным содержанием целлюлозы и низким содержанием остаточного лигнина, проведена математическая оптимизация методом построения поверхности отклика с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [27]. На основании экспериментальных данных в качестве независимых переменных были выбраны следующие факторы: концентрация H_2O_2 (X_1) и концентрация CH_3COOH (X_2) в реакционной среде. Фиксированные параметры: температура 100 °C, продолжительность процесса 4 ч, ГМ 20. В качестве

выходных параметров были выбраны следующие: Y_1 – выход целлюлозного продукта, мас.%; Y_2 – содержание целлюлозы в продукте, мас.%; Y_3 – содержание лигнина в продукте, мас.%. Оптимизацию проводили с использованием обобщенного параметра (Wa), включающего в себя данные всех выходных параметров, и рассчитывали согласно уравнениям, представленным в работе [27]. Результаты реализации матрицы оптимизации эксперимента приведены в таблице 1 в электронном приложении.

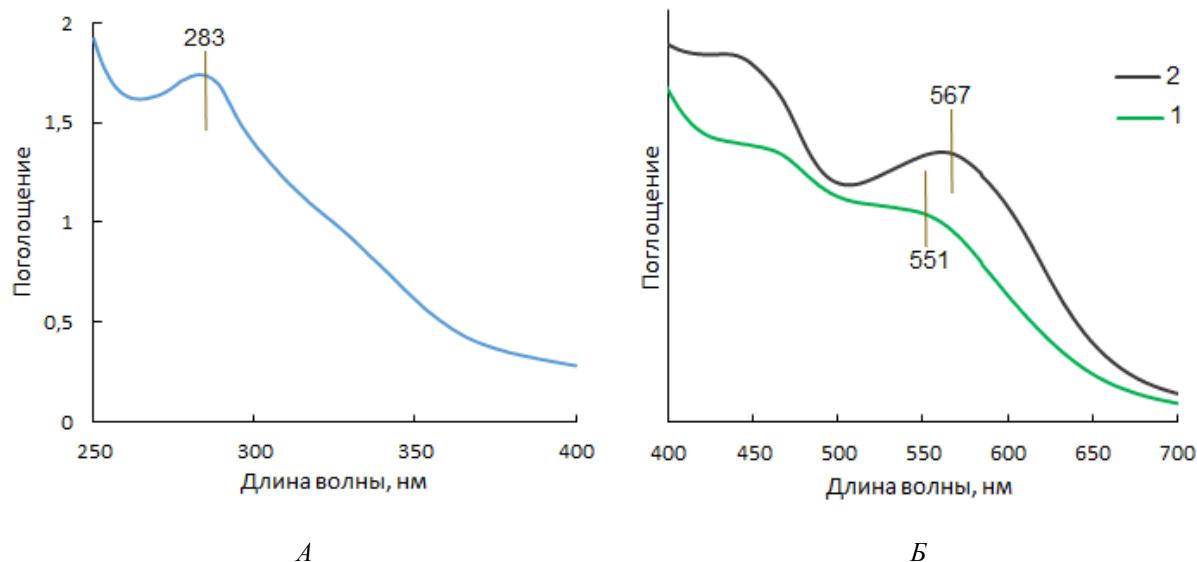


Рис. 2. УФ-спектр (A) и видимый спектр (B) антоцианидинов коры сосны: 1 – раствор исходных антоцианидинов, 2 – комплекс антоцианидинов с AlCl_3

Таблица 2. Влияние концентрации H_2O_2 и CH_3COOH на выход и состав целлюлозного продукта ($T=100$ °C; $\tau=4$ ч.; ГМ 20)

Показатели	Концентрация H_2O_2 , мас.%**			Концентрация CH_3COOH , мас.%***		
	5	6	7	40	50	60
Выход, мас.%*	32.7 ± 0.65	31.9 ± 0.64	31.7 ± 0.66	33.7 ± 0.67	31.9 ± 0.64	34.8 ± 0.70
Состав, мас. %:						
целлюлоза	84.4 ± 1.04	88.8 ± 1.07	89.0 ± 1.09	88.6 ± 1.06	88.8 ± 1.07	88.9 ± 1.08
лигнин	3.2 ± 0.18	2.0 ± 0.11	1.9 ± 0.10	1.7 ± 0.09	2.0 ± 0.11	1.6 ± 0.08
ЛГ	11.9 ± 0.82	8.7 ± 0.61	8.6 ± 0.60	9.2 ± 0.64	8.7 ± 0.61	9.0 ± 0.63

* данные представлены после сушки (а.с.ц) (среднее значение \pm стандартное отклонение); ** концентрация CH_3COOH – 50 мас.%; *** концентрация H_2O_2 – 6 мас.%.

Дисперсионный анализ показал, что в принятых условиях эксперимента существенный вклад в суммарную дисперсию вносит концентрация пероксида водорода в реакционной среде (X_1). На это указывает высокое значение дисперсионного отношения F (193 для X_1 и 26 для X_2), называемое также эффективностью влияния. При этом влияние обоих факторов X_1 и X_2 на обобщенный параметр оптимизации является статистически значимым (P-Value менее 0.02 и уровень достоверности 98.2%). Зависимость обобщенного параметра (Wa) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации коры сосны в присутствии катализатора MnSO_4 хорошо аппроксимируются следующим уравнением регрессии:

$$Wa = -6.19 + 1.75 \times X_1 + 0.05 \times X_2 - 0.13 \times X_1^2$$

Графическое отображение зависимости выходного параметра (Wa) от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхности отклика представлено на рисунке 3. Рассчитанные и экспериментальные данные о выходе и составе целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях процесса делигнификации, хорошо согласуются (табл. 3).

Характеристики целлюлозного продукта, полученного при оптимальных условиях пероксидной делигнификации. В образце коры сосны после удаления антоцианидинов содержание углерода увеличилось, а кислорода – снизилось по сравнению с исходной обессмоленной корой (табл. 2 в электронном приложении).

Это произошло вследствие удаления из коры таннинов, имеющих большое количество гидроксильных групп, и увеличения содержания лигнина. Пероксидная делигнификация коры сосны привела к значительному снижению содержания углерода и увеличению содержания кислорода в составе полученного целлюлозного продукта, вследствие удаления лигнина. Атомные соотношения Н/С и О/С в целлюлозе из коры (Н/С – 1.7, О/С – 0.8) сосны весьма близки к атомным соотношениям в микрокристаллической целлюлозе из древесины осины (Н/С – 1.7, О/С – 0.9) [28] и целлюлозе, полученной методом пероксидной делигнификации из древесины ели (Н/С – 1.83, О/С – 0.85) [29].

Информация о строении порошковой целлюлозы получена методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Таблица 3. Сравнение выхода и состава целлюлозных продуктов, полученных в оптимальных условиях пероксидной делигнификации коры сосны экспериментальным путем и рассчитанных по уравнению регрессии

Оптимальные условия	Выход, мас.%	Содержание основных компонентов в целлюлозном продукте, мас.%		
		Целлюлоза	Лигнин	ЛГ полисахариды
<i>Расчетные:</i>				
H_2O_2 – 6.4 мас.%	34.2	89.6	1.2	8.3
CH_3COOH – 57.1 мас.%				
<i>Экспериментальные:</i>				
H_2O_2 – 6.5 мас.%	34.1 ± 0.68	86.4 ± 1.04	1.1 ± 0.06	9.5 ± 0.67
CH_3COOH – 57.5 мас.%				

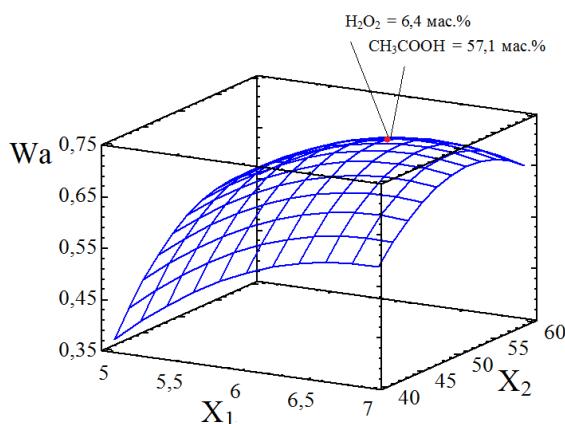


Рис. 3. Поверхность отклика обобщенного параметра (Wa) оптимизации процесса пероксидной делигнификации коры сосны в присутствии катализатора MnSO_4 : X_1 – концентрация H_2O_2 , X_2 – концентрация CH_3COOH

В ИК-спектре целлюлозы (рис. 4А) были идентифицированы следующие спектральные полосы поглощения [30]: при 3332 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи О-Н, участвующей в меж- и внутримолекулярных водородных связях; при 2891 cm^{-1} – валентным колебаниям связей С-Н в метиленовых и метильных группах; при 1726 cm^{-1} – валентным колебаниям в карбонильных группах гемицеллюлоз; при 1426 cm^{-1} – деформационным колебаниям связей $-\text{CH}_2$; при 1365 cm^{-1} – деформационным колебаниям связей С-Н; при 1315 cm^{-1} – колебаниям связей $-\text{CH}_2$ в глюкокипронозном кольце целлюлозы; при 1250 cm^{-1} – валентным колебаниям связи С-О в ацетильной группе гемицеллюлоз; при 1159 cm^{-1} – колебаниям связи С-С в глюкокипронозном кольце; при 1100 cm^{-1} – ассиметричным валентным колебаниям эфирной связи С-О-С; при 1023 cm^{-1} – валентным колебаниям связи С-ОН и при 896 cm^{-1} , относящаяся к ассиметричным колебаниям β -гликозидных связей звеньев целлюлозы.

Данные о кристаллической структуре образца целлюлозного продукта получены с помощью метода рентгенофазового анализа. На дифрактограмме (рис. 4Б) присутствуют максимумы при углах 15.1° , 16.8° , 22.6° и 34.8° , соответствующие отражениям от плоскостей $(\bar{1}10)$, (101) , (002) и (004) кристаллической решетки целлюлозы I [31]. Индекс кристалличности целлюлозы, выделенной из коры сосны в оптимальных условиях пероксидной делигнификации, составил 0.81. Близкий результат был получен для образца микрокристаллической целлюлозы из коры акации – 0.82 и 0.86 [9].

Морфология частиц целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией коры сосны, из которой извлечены антоцианидины, имеет чешуйчато-волокнистую рыхлую структуру (рис. 5А). Частицы с шерховатой поверхностью и с рваными краями образуются за счет разрушения волокон в процессе

делигнификации. Основными элементами поверхности целлюлозы, по данным энергодисперсионного анализа, являются углерод и кислород. В образце целлюлозы из коры сосны отсутствуют такие элементы, как кальций, марганец, железо, сера и азот. В небольших количествах присутствуют фосфор (1.8 отн.%) и натрий (0.3 отн.%) (рис. 5Б).

Методом лазерной дифракции установлено наличие большого количества мелких частиц со средним размером 2.74 мкм, (рис. 5В). Степень полимеризации целлюлозного продукта составила 350. Такой размер частиц и степень полимеризации характерны для порошковой целлюлозы. В зависимости от исходного целлюлозного материала и условий получения средние размеры частиц различных видов порошковой целлюлозы находятся в пределах от 1 до 500 мкм, а степень полимеризации – в диапазоне 150–450 [32].

Термохимические свойства образца порошковой целлюлозы определяли методом термогравиметрии (рис. 5Г и 5Д). Форма кривых ТГ и ДТГ аналогична наблюдаемым для образца микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), полученного из древесины осины, и для целлюлозы, полученной методом пероксидной делигнификации из древесины ели [30, 31]. Температуры начала интенсивного разложения и максимальной термодеструкции для порошковой целлюлозы из коры сосны ($T_h = 276.9^\circ\text{C}$, $T_{max} = 337.5^\circ\text{C}$), МКЦ из древесины осины ($T_h = 280^\circ\text{C}$, $T_{max} = 336^\circ\text{C}$) и целлюлозы из древесины ели ($T_h = 270^\circ\text{C}$, $T_{max} = 342.8^\circ\text{C}$) весьма близки [30, 31].

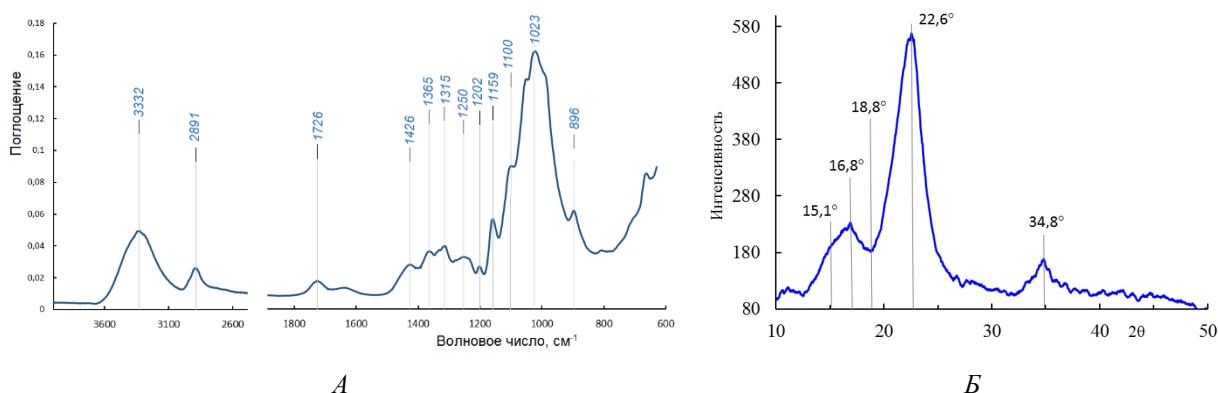


Рис. 4. ИК-спектр (A) и дифрактограмма (B) образца целлюлозы, полученного из коры сосны в оптимальных условиях пероксидной делигнификации

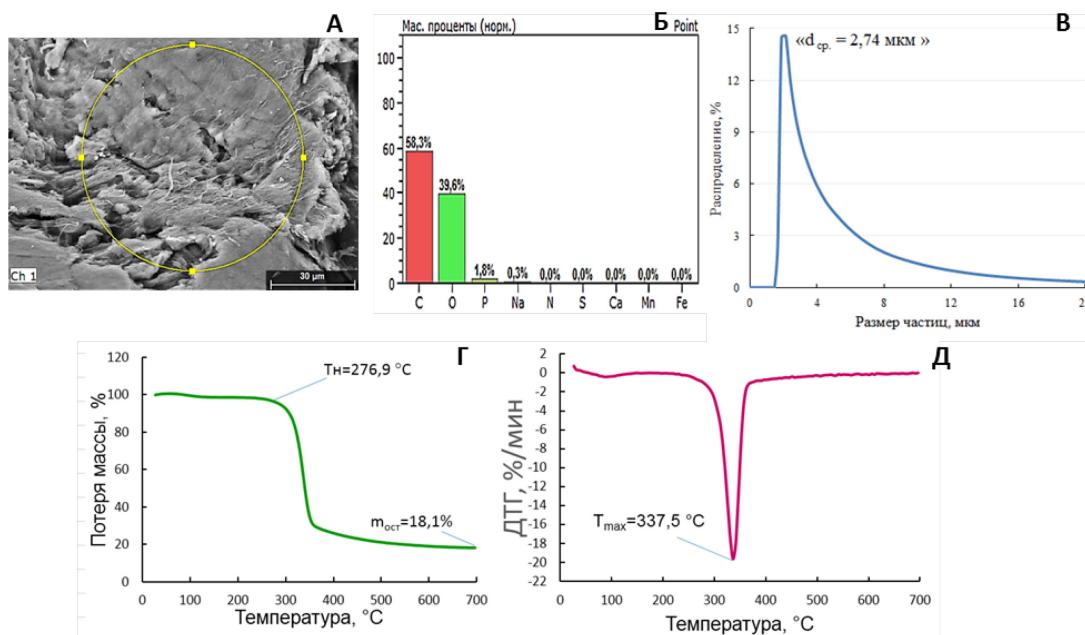


Рис. 5. СЭМ изображение (А), элементный состав (Б) поверхности образца целлюлозы из коры сосны (желтым кругом выделена область энерго-дисперсионного анализа); размер частиц образца целлюлозы коры сосны, определенный методом лазерной дифракции (В); кривые ТГ (Г) и ДТГ (Д) образца целлюлозы из коры сосны

Заключение

Предложен новый метод фракционирования коры сосны на антоцианидины и порошковую целлюлозу, который включает обработку коры раствором соляной кислоты в этаноле и последующую каталитическую пероксидную делигнификацию обработанной коры в водном растворе уксусной кислоты. Антоцианидины были выделены из коры сосны с выходом 10.1 мас.%, присутствие цианидина и дельфинидина в их составе подтверждено методом УФ-спектроскопии.

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации коры сосны, из которой извлечены антоцианидины. Установлены оптимальные условия получения порошковой целлюлозы из коры сосны: температура – 100 °C, концентрация H₂O₂ – 6.4 мас.%, CH₃COOH – 57.1 мас.%, при постоянных значениях содержания катализатора MnSO₄ 0.5 мас.%, гидромодуля – 20, продолжительности процесса – 4 ч. Выход порошковой целлюлозы в оптимальных условиях делигнификации составил 34.1 мас.%, содержание в ней лигнина – 1.1 мас.%, целлюлозы – 86.4 мас.%, индекс кристалличности целлюлозы – 0.81, средний размер частиц – 2.74 мкм.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprmt.20250418038s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН канд. хим. наук О.Ю. Фетисовой и канд. техн. наук Е.В. Мазуровой за проведение термического анализа и электронно-микроскопического исследования образца порошковой целлюлозы.

Финансирование

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.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 26. Pp. 560–578. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>.
2. Porter L.J., Hrstich L.N., Chan B.G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin // Phytochemistry. 1985. Vol. 25(1). Pp. 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)94533-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)94533-3).
3. Gao N., Cui H., Lang Y., Zhang W., Shu C., Wang Y., Bian Y., Li D., Li B. Conversion of condensed tannin from chokeberry to cyanidin: Evaluation of antioxidant activity and gut microbiota regulation // Food Research International. 2022. Vol. 158. 111456. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111456>.
4. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение состава антоцианидинов коры лиственицы // Химия растительного сырья. 2006. №4. С. 17–20.
5. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits // Food and Nutrition Research. 2017. Vol. 61. 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.
6. Posadino A.M., Giordo R., Ramli I., Zayed H., Nasrallah G.K., Wehbe Z., Eid A.H., Gürer E.S., Kennedy J.F., Al-dahish A.A., Calina D., Razis A.F.A., Modu B., Habtemariam S., Sharifi-Rad J., Pintus G., Cho W.C. An updated overview of cyanidins for chemoprevention and cancer therapy // Biomedicine and Pharmacotherapy. 2023. Vol. 163. 114783. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2023.114783>.
7. Hossain S., Jalil A.M., Islam T., Rahman Md M. A low-density cellulose rich new natural fiber extracted from the bark of jack tree branches and its characterizations // Heliyon. 2022. Vol. 8, no. 11. e11667. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11667>.
8. Liku E.T., Desissa T.D., Huluka A.W. Extraction and characterization of lignocellulosic fiber from Prosopis Juliflora bark: Effects of retting method, fiber particle size and alkali treatment cycle on cellulosic properties // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2024. Vol. 8. 100626. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100626>.

9. Tafllick T., Schwendler L.A., Rosa S.M.L., Bica C.I.D., Nachtigall S.M.B. Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 101. Pp. 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.076>.
10. Rietzler B., Ek M. Adding Value to Spruce Bark by the Isolation of Nanocellulose in a Biorefinery Concept // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2021. Vol. 9 (3). Pp. 1398–1405. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08429>.
11. Supriyadi D., Bodner S., Keckes J., Gindl-Altmutter W., Veigel S. Comparing the properties of cellulose nanofibrils from wood and bark of Norway spruce (*Picea abies* Karst.) and silver poplar (*Populus alba* L.) // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2024. Vol. 7. 100527. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100527>.
12. Nair S.S., Yan N. Bark derived submicron-sized and nano-sized cellulose fibers: From industrial waste to high performance materials // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 134. Pp. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.080>.
13. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. Pp. 229–242. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01244-9>.
14. Патент №2400357C2 (РФ). Способ переработки коры деревьев хвойных пород / Г.П. Григорюк, И.И. Сластников, Е.Б. Старостина, В.Г. Продаевич, Д.В. Левин. – 2010.
15. Патент №2400511C2 (РФ). Способ переработки коры сосны / В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, Б.Н. Кузнецов. 2010.
16. Патент №2332438C1 (РФ). Способ переработки коры ели / В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, Б.Н. Кузнецов. 2008.
17. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 31–45. <https://doi.org/10.14258/jcprtm.2021049186>.
18. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение состава антоцианидинов коры пихты // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, №6. С. 823–827.
19. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
20. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // Biotechnology for Biofuels. 2010. Vol. 3. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
21. Valentín L., Kluczek-Turpeinen B., Willför S., Hemming J., Hatakka A., Steffen K., Tuomela M. Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101, no. 7. Pp. 2203–2209. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.052>.
22. Solár R., Melcer I., Kačík F. Comparative study of pine wood and pine bark (*Pinus sylvestris* L.) dioxan lignins // Cellulose. Chemistry and Technology. 1988. Vol. 22. Pp. 39–52.
23. Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark // Wood Science and Technology. 2007. Vol. 41, no. 3. pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
24. Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from *Picea mariana* bark // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2013. Vol. 4, no. 3A. Pp. 1–8. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.43A001>.
25. Bahreini Z., Abedi M., Ashori A., Parach A. Extraction and characterization of anthocyanin pigments from Iris flowers and metal complex formation // Heliyon. 2024. Vol. 10, no. 11. e31795. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31795>.
26. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора MnSO₄ // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20, №1. С. 67–75. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-1-67-75>.
27. Пен Р.З. Планирование эксперимента в *Statgraphics*. Красноярск, 2003. 246 с.
28. Kuznetsov B.N., Chudina A.I., Kazachenko A.S., Fetisova O.Y., Borovkova V.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Gnidan E.V., Mazurova E.V., Skripnikov A.M., Taran O.P. Fractionation of Aspen Wood to Produce Microcrystalline, Microfibrillated and Nanofibrillated Celluloses, Xylan and Ethanollignin // Polymers. 2023. Vol. 15. 2671. <https://doi.org/10.3390/polym15122671>.
29. Malyar Y.N., Sudakova I.G., Borovkova V.S., Chudina A.I., Mazurova E.V., Vorobyev S.A., Fetisova O.Y., Elsufiev E.V., Ivanov I.P. Microfibrillated cellulose with a lower degree of polymerization; synthesis via sulfuric acid hydrolysis under ultrasonic treatment // Polymers. 2023. Vol. 1. 904. <https://doi.org/10.3390/polym15040904>.
30. Ditzel F.I., Prestes E., Carvalho B.M., Demiate I.M., Pinheiro L.A. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 157. Pp. 1577–1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.036>.
31. Poletto M., Ornaghi H.L., Zattera A.J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties // Materials. 2014. Vol. 7(9). Pp. 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>.
32. Просвирников Д.Б., Ахметшин И.Р., Гайнуллина Д.Ш., Просвирникова Т.Д. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17 (17). С. 109–112.

Поступила в редакцию 14 октября 2025 г.

После переработки 10 ноября 2025 г.

Принята к публикации 12 декабря 2025 г.

Chudina A.I.¹, Sudakova I.G.¹, Vorobyev S.A.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2} FRACTIONATION OF PINE BARK TO OBTAIN AN ANTHOCYANIDINS AND POWDERED CELLULOSE*

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, bai77@list.ru

² Siberian Federal University, ave. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

A new method for fractionating pine bark to obtain anthocyanidins and powdered cellulose was proposed. Anthocyanidins were isolated from pine bark by treatment with a solution of hydrochloric acid in ethanol with a yield of 10.1 wt.%. The presence of cyanidin and delphinidin in the composition of anthocyanidins was confirmed by UV spectroscopy method. Experimental and mathematical optimization of the process of peroxide catalytic delignification of pine bark after anthocyanidin extraction was carried out. Delignification process was carried out in the presence of MnSO₄ catalyst at a hydromodulus of 20, a temperature of 100 °C and a duration of 4 hours. Using the method of mathematical optimization of the delignification process, optimal conditions for obtaining powdered cellulose from pine bark were established: the concentration of H₂O₂ 6.4 wt.% and CH₃COOH 57.1 wt.%. The experimental yield of cellulose product under optimal conditions was 34.1 wt.%, and the content of lignin in it was 1.1 wt.%, cellulose 86.4 wt.%. The crystallinity index of cellulose product was 0.81, the average particle size was 2.74 µm. The characteristics of powdered cellulose were determined by elemental and chemical analysis, FTIR, XRD, SEM, EDS and laser diffraction methods.

Keywords: pine bark, fractionation, peroxide catalytic delignification, anthocyanidins, powdered cellulose.

For citing: Chudina A.I., Sudakova I.G., Vorobyev S.A., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 151–161. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250418038>.

References

1. Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 26, pp. 560–578. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>.
2. Porter L.J., Hrstick L.N., Chan B.G. *Phytochemistry*, 1985, vol. 25(1), pp. 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)94533-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)94533-3).
3. Gao N., Cui H., Lang Y., Zhang W., Shu C., Wang Y., Bian Y., Li D., Li B. *Food Research International*, 2022, vol. 158, 111456. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111456>.
4. Levdanskiy V.A., Butylkina A.I., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2006, no. 4, pp. 17–20. (in Russ.).
5. Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M. *Food and Nutrition Research*, 2017, vol. 61, 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.
6. Posadino A.M., Giordo R., Ramli I., Zayed H., Nasrallah G.K., Wehbe Z., Eid A.H., Gürer E.S., Kennedy J.F., Al-dahish A.A., Calina D., Razis A.F.A., Modu B., Habtemariam S., Sharifi-Rad J., Pintus G., Cho W.C. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 2023, vol. 163, 114783. <https://doi.org/10.1016/j.bioph.2023.114783>.
7. Hossain S., Jalil A.M., Islam T., Rahman Md M. *Heliyon*, 2022, vol. 8, no. 11, e11667. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11667>.
8. Liku E.T., Desissa T.D., Huluka A.W. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024, vol. 8, 100626. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100626>.
9. Taflck T., Schwendler L.A., Rosa S.M.L., Bica C.I.D., Nachtigall S.M.B. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 101, pp. 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.076>.
10. Rietzler B., Ek M. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2021, vol. 9 (3), pp. 1398–1405. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08429>.
11. Supriyadi D., Bodner S., Keckes J., Gindl-Altmutter W., Veigel S. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024, vol. 7, 100527. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100527>.
12. Nair S.S., Yan N. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 134, pp. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.080>.
13. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Pinel C. *Topics in Catalysis*, 2020, vol. 63, pp. 229–242. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01244-9>.
14. Patent 2400357C2 (RU). 2010. (in Russ.).
15. Patent 2400511C2 (RU). 2010. (in Russ.).
16. Patent 2332438C1 (RU). 2008. (in Russ.).
17. Toptunov Ye.A., Sevast'yanova Yu.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 31–45. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021049186>. (in Russ.).
18. Levdanskiy V.A., Polezhayeva N.I., Makiyevskaya A.I., Kuznetsov B.N. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2000, vol. 8, no. 6, pp. 823–827. (in Russ.).
19. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellulozy: uchebnoye posobie dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
20. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. Parilla P.A., Jonson D.K. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, vol. 3, 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
21. Valentín L., Kluczek-Turpeinen B., Willför S., Hemming J., Hatakka A., Steffen K., Tuomela M. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 7, pp. 2203–2209. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.052>.

* Corresponding author.

22. Solár R., Melcer I., Kačík F. *Cellulose. Chemistry and Technology*, 1988, vol. 22, pp. 39–52.
23. Ku C.S., Mun S.P. *Wood Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 3, pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
24. Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2013, vol. 4, no. 3A, pp. 1–8. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.43A001>.
25. Bahreini Z., Abedi M., Ashori A., Parach A. *Helyion*, 2024, vol. 10, no. 11, e31795. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31795>.
26. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. *Kataliz v promyshlennosti*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 67–75. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-1-67-75>. (in Russ.).
27. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgraphics*. [Experimental design in Statgraphics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).
28. Kuznetsov B.N., Chudina A.I., Kazachenko A.S., Fetisova O.Y., Borovkova V.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Gnidan E.V., Mazurova E.V., Skripnikov A.M., Taran O.P. *Polymers*, 2023, vol. 15, 2671. <https://doi.org/10.3390/polym15122671>.
29. Malyar Y.N., Sudakova I.G., Borovkova V.S., Chudina A.I., Mazurova E.V., Vorobyev S.A., Fetisova O.Y., Elsufiev E.V., Ivanov I.P. *Polymers*, 2023, vol. 1, 904. <https://doi.org/10.3390/polym15040904>.
30. Ditzel F.I., Prestes E., Carvalho B.M., Demiate I.M., Pinheiro L.A. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 157, pp. 1577–1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.036>.
31. Poletto M., Ornaghi H.L., Zattera A.J. *Materials*, 2014, vol. 7(9), pp. 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>.
32. Prosvirnikov D.B., Akhmetshin I.R., Gaynullina D.Sh., Prosvirnikova T.D. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17 (17), pp. 109–112. (in Russ.).

Received October 14, 2025.

Revised November 10, 2025.

Accepted December 12, 2025

Сведения об авторах

Чудина Анна Ильинична – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, bai77@list.ru

Судакова Ирина Геннадьевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, sudakova_irina@mail.ru

Воробьев Сергей Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, yekspatz@yandex.ru
 Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления, профессор кафедры органической и аналитической химии, bnk@icct.ru

Information about authors

Chudina Anna Ilyinichna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, bai77@list.ru

Sudakova Irina Gennadyevna – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, sudakova_irina@mail.ru

Vorobiov Sergey Aleksandrovich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, yekspatz@yandex.ru

Kuznetsov Boris Nikolaevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Research, Professor of the Department of Organic and Analytical Chemistry, bnk@icct.ru