

4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+66.061

Н.Н. Никонова, Т.В. Хуршкайнен, А.В. Кучин

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СОСНЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Введение. Перспективным направлением использования древесной зелени (ДЗ) хвойных пород – крупнотоннажного отхода лесозаготовительных предприятий – является химическая переработка с выделением экстрактивных веществ (ЭВ). ДЗ хвойных пород представляет собой покрытые хвоей ветви и одревесневшие побеги [Muizniece, Blumberga, 2015]. В состав экстрактов из ДЗ входят фенольные соединения, эфирные масла, терпеноиды, каротиноиды и другие биологически активные соединения, которые находят применение в медицине, косметологии и сельском хозяйстве. ДЗ сосны обыкновенной богата дитерпеновыми кислотами, обладающими антиоксидантными, иммуностимулирующими, фунгицидными свойствами [Лацерус, Барышников, 2012; Lin, Chuang, 2002]. Монотерпеноиды, полипренолы и фитостерины хвои сосны обладают противоопухолевой активностью [Tanaka et al., 2008].

В составе кислых компонентов экстракта лиственницы преобладают *n*-кумаровая, феруловая, *n*-гидроксибензойная, протокатеховая и ванилиновая кислоты [Миксон и др., 2019], для которых выявлено антиоксидантное, фунгицидное, противовоспалительное и антибактериальное действие [Vargone et al., 2009; Karonen et al., 2004].

Актуальным направлением технологии переработки растительного сырья является разработка технологии экстракционных процессов, использующих экологически безопасные растворители и обеспечивающих получение высококачественного продукта/экстракта [Chemat et al., 2012]. Традиционные способы выделения биологически активных соединений из растительного

сырья – мацерация (настаивание), перколяция (непрерывная фильтрация экстрагента сквозь слой сырья) и т. д. – не обеспечивают достаточную полноту истощения сырья, характеризуются высокой длительностью и использованием пожароопасных и токсичных органических растворителей (бензин, этанол, ацетон, этилацетат) [Slimestad, 2003; Manninen et al., 2002]. Разработанный в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН эмульсионный способ экстракции растительного сырья в водно-щелочной среде без использования органических растворителей не уступает традиционным технологиям выделения ЭВ и является экологически безопасным [Кучин и др., 1998].

Для переработки растительного сырья применяются различные экстракционные аппараты: роторно-пульсационного, оросительно-дефлегмационного, шнекового и других типов [Анашенков и др., 2008; Мидуков и др., 2019]. Целью представленной работы является изучение влияния технологических параметров эмульсионной экстракции низкомолекулярных соединений из древесной зелени сосны и лиственницы на выход ЭВ в роторно-пульсационном аппарате (РПА) и аппарате гравитационного типа (АГТ).

Материалы и методика исследования. Объекты исследования: ДЗ сосны обыкновенной и лиственницы сибирской, произрастающих в Республике Коми. Сырье измельчали на шнековом измельчителе до фракции 2–5 мм. Измельченное сырье хранили в морозильной камере. Перед проведением опытов определяли влажность сырья по методу Дина и Старка [Колесников, 1966].

В качестве экстрагента использовали водный раствор NaOH различной концентрации [Кучин и др., 1998].

Экстракция в роторно-пульсационном аппарате. 0,3 кг сырья и 4,5 л 5%-й раствор NaOH (гидромодуль (Г/М) – отношение объема раствора (л) к массе сырья (кг) – 15:1) помещали в стеклянную ёмкость установки объемом 10 л. Обработку проводили в течение 15 мин. Контроль температуры вели каждые 5 мин. После окончания экстракции из патрубков и рабочей камеры сливали гетерогенную смесь. Переработанную ДЗ отделяли от эмульсионного экстракта фильтрованием. Объем экстракта составил 3 л. Остальные опыты проводили при варьировании значений Г/М и продолжительности обработки.

Экстракция в аппарате гравитационного типа. 19,8 кг сырья обрабатывали 5%-м водным раствором NaOH (200 л) при Г/М 10:1 и температуре 50 °С в течение 4 ч. По завершении экстракции полученную гетерогенную смесь фильтровали через встроенный в крышку аппарата фильтр.

Объем экстракта составил 165 л. Остальные опыты проводили при варьировании значений концентрации водного раствора NaOH.

Анализ экстракта. Суммарный выход ЭВ из ДЗ сосны и лиственницы определяли, суммируя выходы кислых и нейтральных компонентов, выделенных из полученных эмульсионных экстрактов кислотным методом [Кучин и др., 1998]. Для этого 500 мл эмульсионного экстракта переносили в делительную воронку и экстрагировали нейтральные компоненты петролейным эфиром. Эфирный экстракт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над безводным сульфатом натрия и полностью отгоняли петролейный эфир на ротационном испарителе. В результате получили сумму нейтральных компонентов.

Оставшийся после выделения нейтральных веществ водно-щелочной раствор подкисляли 12%-м раствором серной кислоты до $\text{pH} = 3$ и экстрагировали кислые компоненты диэтиловым эфиром. Полученный экстракт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали и отгоняли диэтиловый эфир на ротационном испарителе, получили сумму кислых компонентов.

Обсуждение результатов. Механическое воздействие как средство получения эмульсий, интенсификации тепло- и массообмена, химических реакций является одним из распространенных процессов в химической, нефтехимической, биохимической и других отраслях промышленности [Торубаров, Малышев, 2014]. Используемые в работе аппараты позволяют обеспечить механическое и химическое разрушение клеточных стенок растительного сырья, разрушение химических связей белково-липидного комплекса, извлечение биологически активных веществ в экстракт и образование эмульсии.

Эффективность процесса эмульсионной экстракции зависит от основных технологических факторов: концентрации водно-щелочного раствора, степени измельчения сырья, гидромодуля, температуры и времени экстракции [Кучин и др., 2007; Хуршайнен и др., 2017]. Параметры влияют на физико-химические характеристики эмульсионной смеси и, как следствие, на степень извлечения экстрактивных веществ. Для каждого вида растительного сырья необходимо экспериментально подбирать условия проведения экстракции. Известно, что предельная температура процесса экстракции растительного сырья составляет $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при температуре выше данного значения происходит разрушение термолабильных соединений и потеря летучих веществ [Пономарев, 1976].

Лабораторные исследования с использованием экстрактора объемом 1 л показали, что эмульсионным методом из ДЗ сосны извлекается ЭВ до

10% от массы сухого сырья при концентрации раствора NaOH 5% и гидромодуле – 10:1 [Никонова и др., 2021]. В настоящей работе были проведены опыты по масштабированию процесса эмульсионной экстракции ДЗ сосны и лиственницы на РПА и АГТ.

Способ экстрагирования на установке с РПА (рис. 1) основан на многократной циркуляции сырья и экстрагента по замкнутому контуру через РПА и стеклянную емкость объемом 10 л. РПА (изготовитель ООО НПП «Авиатехника», г.Казань) относится к аппаратам, в которых обрабатываемая среда является одновременно и источником, и объектом гидромеханических колебаний [Промтов, 2001]. Аппарат имеет проточную рабочую камеру, в которой размещены двухрядные ротор и статор с каналами для прохода обрабатываемой суспензии. Вращение ротора осуществляется от трехфазного асинхронного двигателя. Принцип работы РПА: обрабатываемая смесь поступает через патрубок входа смеси (4) под давлением в полость ротора, затем проходит через каналы ротора и статора и выходит из аппарата через патрубок выхода смеси (5) [Омельянюк и др., 2019]. Для исключения забивки сырьем зазора между статором и ротором проводили сушку и измельчение сырья до фракции от 0,5 до 3 мм.

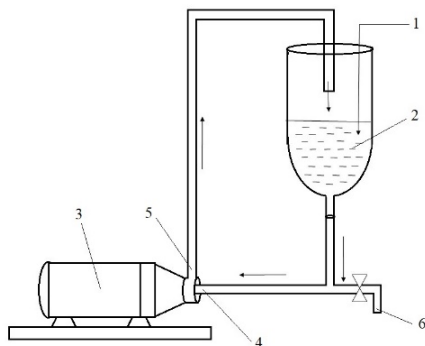


Рис. 1. Схема установки с РПА:

1 – загрузка сырья и экстрагента; 2 – стеклянная емкость; 3 – РПА с насосом; 4 – патрубок входа смеси в РПА; 5 – патрубок выхода смеси из РПА; 6 – патрубок выхода переработанной смеси из установки

Fig. 1. Scheme of the installation with RPA:

1 – putting inside raw materials and extractant; 2 – glass container; 3 – RPA with a pump; 4 – mixture inlet pipe into RPA; 5 – mixture outlet pipe from RPA; 6 – processed mixture outlet pipe from the installation

Экстракцию на установке с РПА проводили при следующих параметрах: концентрация раствора NaOH 5%, гидромодуль 15:1. При обработке сырья в РПА в результате процессов трения происходит разогрев смеси. Для подбора оптимальной продолжительности процесса экстракции опыты проводили в течение 15, 20 и 30 мин с контролем температуры каждые 5 мин. В результате многократной обработки сырья происходит образование трудноразделяемой смеси, в связи с чем для фильтрования использовали капроновый фильтр.

Влияние продолжительности экстракции на выход экстрактивных веществ представлено на рис. 2. Установлено, что при обработке сырья при Г/М 15:1 в течение 30 мин происходит разогрев смеси выше 60 °С, что ведет к снижению выхода экстрактивных веществ. Максимальный выход экстрактивных веществ $6,08 \pm 0,15\%$ от массы сухого сырья достигается при экстракции сырья в РПА в течение 20 мин.

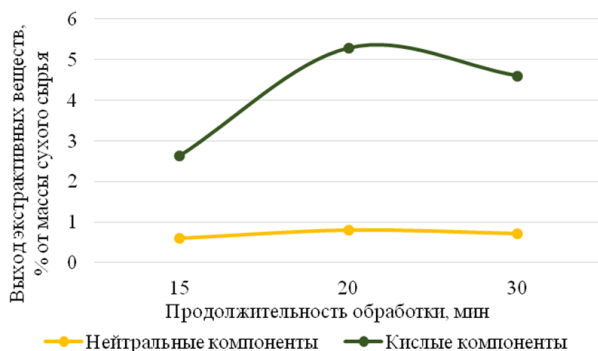


Рис. 2. Влияние продолжительности обработки ДЗ сосны в РПА на выход ЭВ (концентрация NaOH – 5%, Г/М 15:1)

Fig. 2. Influence of the duration of processing of pine wood greenery in RPA on the yield of extractive substances (NaOH concentration – 5%, hydromodule 15:1)

Далее были проведены опыты по определению влияния гидромодуля на выход экстрактивных веществ. Процесс осуществляли при Г/М 10:1, 12:1 и 15:1, концентрации NaOH 5%, времени экстракции 20 мин. На рис. 3 показано влияние гидромодуля на выход экстрактивных веществ.

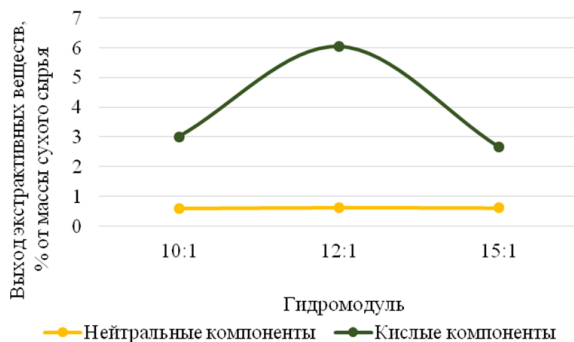


Рис. 3. Влияние гидромодуля на выход ЭВ ДЗ сосны в РПА (концентрация NaOH – 5%, продолжительность обработки 20 мин)

Fig. 3. Influence of the hydromodulus on the yield of extractive substances of pine wood greenery in RPA (concentration NaOH – 5%, processing time 20 min)

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что при гидромодуле 12:1 и продолжительности обработки сырья в течение 20 мин выход экстрактивных веществ выше, чем при гидромодуле 15:1 в 2 раза. Значительное повышение выхода кислых компонентов достигается при Г/М 12:1, выход нейтральных компонентов остается неизменным – в пределах 0,6% от массы сухого сырья. Максимальный выход экстрактивных веществ $6,65 \pm 0,05\%$ от массы сухого сырья достигается при оптимальных условиях: концентрация NaOH в растворе 5%, Г/М 12:1, продолжительность экстракции 20 мин.

При эмульсионной экстракции ДЗ лиственницы на РПА определяли влияние концентрации NaOH и Г/М на выход ЭВ (рис. 4). Концентрацию NaOH варьировали от 4 до 7%, Г/М – от 10:1 до 14:1, время обработки было постоянным – 20 мин.

В результате установлено, что наиболее полное извлечение ЭВ достигается при концентрации NaOH 6% и Г/М процесса 14:1.

Дальнейшие опыты были проведены с целью определения влияния продолжительности обработки (10–25 мин) на выход ЭВ, остальные параметры эффективного извлечения ЭВ, определенные в предыдущих опытах, были неизменными (рис. 5).

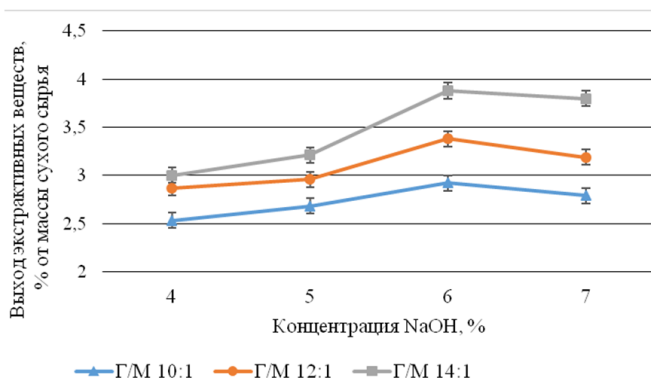


Рис. 4. Влияние гидромодуля и концентрации NaOH на выход ЭВ ДЗ лиственницы в РПА: а – Г/М 10:1, б – Г/М 12:1, в – Г/М 14:1

Fig. 4. Influence of hydromodulus and NaOH concentration on the yield of extractive substances of larch wood greenery in RPA: a – H/M 10:1, b – H/M 12:1, c – H/M 14:1

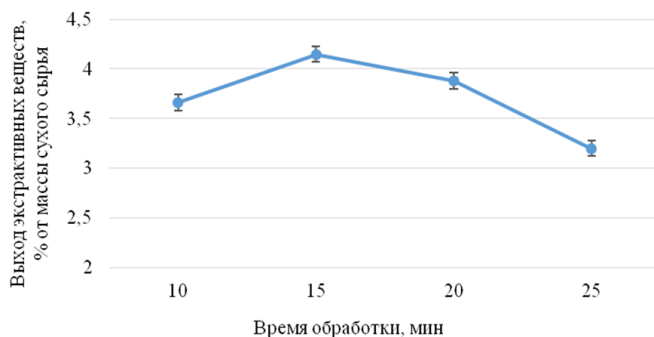


Рис. 5. Влияние продолжительности обработки ДЗ лиственницы в РПА на выход ЭВ (концентрация NaOH – 6%, Г/М 14:1)

Fig. 5. Influence of the duration of processing of larch wood greenery in RPA on the yield of extractive substances (NaOH concentration – 6%, hydromodulus 14:1)

При увеличении времени обработки до 25 мин выход ЭВ снижается из-за разогрева смеси выше 60 °С. Следовательно, проведение экстракции раствором щелочи на установке с РПА более 15 мин нецелесообразно,

так как выход ЭВ при более длительной экстракции уменьшается из-за деструкции компонентов, входящих в состав сырья. По результатам выполнения всех опытов максимальный выход ЭВ $4,15 \pm 0,16\%$ достигается при концентрации водно-щелочного раствора NaOH 6%, Г/М 14:1 и времени обработки 15 мин.

Таким образом, в РПА получены экстракты с выходом ЭВ $6,65 \pm 0,05\%$ от массы сухого сырья из ДЗ сосны и $4,15 \pm 0,16\%$ из ДЗ лиственницы при 15–20-минутной обработке, Г/М 12:1-14:1 и концентрации NaOH 5–6%.

АГТ – промышленный экстракционный аппарат объемом 500 л, конструкция которого позволяет проводить в одной емкости-экстракторе (1) различные технологические операции с высокой эффективностью извлечения веществ и разделения фаз (рис. 6). Корпус аппарата выполнен в виде барабана грушевидной формы, вращающегося под углом. В барабане имеются лопатки (2), изогнутые в сторону вращения. При вращении барабана под углом сырье поднимается лопастями, а затем под действием гравитационных сил падает, что обеспечивает интенсификацию массообменных процессов за счет улучшения гидродинамических условий экстракции [Чучичев, Ерофеевский, 2020].

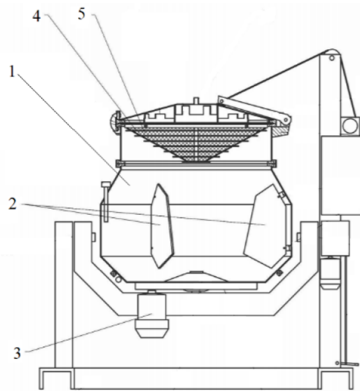


Рис. 6. Схема установки АГТ:

1 – экстрактор; 2-лопатки; 3-электродвигатель;
4, 5 – фильтры, встроенные в крышку)

Fig. 6. Scheme of the AGT installation:

1 – extractor; 2 – blades; 3 – electric motor;
4, 5 – filters built into the cover

Экстракцию ДЗ сосны и лиственницы в АГТ проводили при гидромодуле 10:1, температуре 50°C, времени экстракции 4 ч, концентрации водного раствора NaOH 4 и 5% (рис. 7, 8). Концентрация растворов NaOH выбрана в соответствии с установленными условиями экстракции ДЗ сосны в лабораторном аппарате, при которых достигался максимальный выход экстрактивных веществ [Никонова и др., 2021].

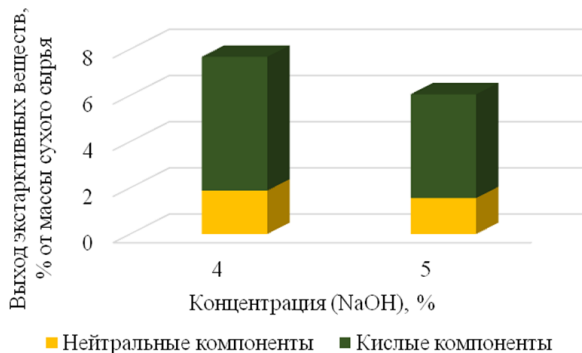


Рис. 7. Влияние концентрации NaOH на выход экстрактивных веществ ДЗ сосны в АГТ (Г/М 10:1, температура 50 °С, время экстракции 4 ч)

Fig. 7. Influence of NaOH concentration on the yield of extractive substances of pine wood greenery in AGT (H/M 10:1, temperature 50 °C, processing time 4 hours).

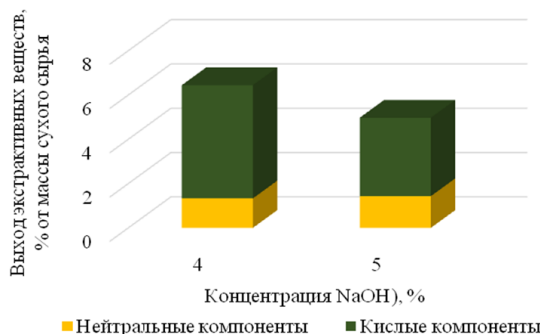


Рис. 8. Влияние концентрации NaOH на выход ЭВ ДЗ лиственницы в АГТ (Г/М 10:1, температура 50 °С, время экстракции 4 ч).

Fig. 8. Influence of NaOH concentration on the yield of extractive substances of larch wood greenery in AGT (H/M 10:1, temperature 50 °C, processing time 4 hours).

Как следует из данных эксперимента по определению влияния концентрации водно-щелочного раствора при проведении эмульсионной экстракции ДЗ сосны и лиственницы в АГТ, наибольший выход ЭВ ДЗ сосны достигался при использовании 4%-го щелочного раствора. Максимальный выход экстрактивных веществ ДЗ сосны составил $7,67 \pm 0,12\%$ от массы сухого сырья, ДЗ лиственницы – $6,44 \pm 0,2\%$.

Выводы. Масштабирование процесса эмульсионной экстракции низкомолекулярных соединений из ДЗ сосны на аппарате гравитационного типа обеспечивает получение большого объема экстракта с высоким выходом ЭВ в оптимальных условиях: гидромодуль 10:1, концентрация NaOH 4%, продолжительность экстракции 4 ч.

Использование роторно-пульсационного аппарата позволяет проводить переработку сырья в небольших объемах за 15–20 мин обработки при Г/М 12:1–14:1.

Несмотря на длительность процесса экстрагирования в аппарате гравитационного типа, использование данного аппарата является более перспективным за счет объема получаемого экстракта, простоты и мобильности оборудования. За 4 ч обработки сырья в АГТ получено 165 л экстракта с выходом ЭВ $7,67 \pm 0,12\%$ от массы сухого сырья из ДЗ сосны и $6,44 \pm 0,2\%$ из ДЗ лиственницы. За 4 ч в РПА наработано 36 л экстракта с выходом ЭВ $6,65 \pm 0,05\%$ из ДЗ сосны и $4,15 \pm 0,16\%$ из ДЗ лиственницы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 1021062211116-4.

Библиографический список

Анашенков С.Ю., Роцин В.И., Чернышова О.А. Водно-щелочная экстракция древесной зелени. I. Влияние конструктивных особенностей экстрактора роторно-пульсационного типа и гидромодуля на выход экстрактивных веществ // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 65–70.

Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. М.: Высшая школа. 1966. С. 22.

Лацерус Л.А., Барышников А.Ю. Противоопухолевого действия терпеноидов семейства *Pinaceae* и потенциальные мишени их действия // Российский биотерапевтический журнал. 2012. Т. 11, № 4. С. 9–14.

Миксон Д.С., Роцин В.И. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 207–214. DOI: 10.14258/jsergm.2019045477

Мобильный аппарат для эмульсионной экстракции растительного сырья : пат. на полезную модель 196119 РФ, МПК В01Д 11/02, В01Д 11/02 / Чуки-

чев А.В., Ерофеевский Н.И. – No. 2019135843; заявл. 08.11.19; опубл. 18.02.2020. *Vuol.* (Vol.), no. 5. 11 p.

Никонова Н.Н., Хуришкainen Т.В., Кучин А.В. Математическое планирование эксперимента для оптимизации выделения экстрактивных веществ из древесной зелени *Pinus Sylvestris* // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 235. С. 221–237. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.221-237

Пономарев В.О. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. С. 73.

Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. С. 6–7.

Регулятор роста растений с фунгицидным действием «Вэрва»: пат. 2298327 РФ, МПК А01N 65/00, А01P 21/00, А01P 3/00 / Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А., Хуришкainen Т.В., Сычёв Р.Л. – No. 2006101648/04; заявл. 20.01.06; опубл. 10.05.2007. 10 p.

Роторный пульсационный аппарат : патент 2694774 РФ, МПК В01F 7/28, В01F 3/08, В01F 3/12 / Омелянюк М.В., Пахлян И.А., Мелюхов Е.В. – No. 2018128078; заявл. 31.07.18; опубл. 16.07.2019. 11 с.

Торубаров Н.Н., Мальшев Р.М. Перемешивающие устройства со сложным законом движения мешалок // Известия МГТУ МАМИ. 2014. № 2 (20). С. 88–91.

Установка для экстракции в системе жидкость – твердое тело : пат. 2691337 РФ, МПК В01D 11/02 / Мидуков Н.П., Тихомирова М.А., Куров В.С., Никифоров А.О. – No. 2018109843; заявл. 20.03.18; опубл. 11.06.19. 11 с..

Хуришкainen Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В. Сравнительная оценка экстракционного оборудования для эффективного выделения экстрактивных веществ хвойной древесной зелени // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 1. С. 25–30.

Эмульсионный способ выделения липидов: пат. № 2117487 РФ, МПК А61К 35/78 / Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А., Хуришкainen Т.В., Сычёв Р.Л. – No. 96120436/14; заявл. 04.10.96.; опубл. 20.0.1998. 3 p.

Barone E., Calabrese V., Mancuso C. Ferulic acid and its therapeutic potential as a hormetin for age-related diseases // *Biogerontology*. 2009. No. 10. P. 97–108. DOI: 10.1007/s10522-008-9160-8

Chemat F., Vian M., Cravotto M. Green extraction of natural products: Concept and principles // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. 13(7). P. 8615–8627. DOI: 10.3390/ijms13078615

Karonen M., Hamalainen M., Nieminen R., Klika K.D., Loponen J, Ovcharenko V.V., Moilanen E., Pihlaja K. Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E2 // *J. Agric. Food Chem.* 2004. No. 52. P. 7532–7540. DOI: 10.1021/jf048948q

Lin C-H., Chuang H-S. Patent US 60414153, A61K 31/40. Use of abietic acid and derivatives thereof for inhibiting cancer. 2002.

Manninen A.M., Tarharnen S., Vuorinen M., Kainulainen P. Comparing the variation of needle and wood terpenoids in scots pine provenances // *J. Chem. Ecol.* 2002. No. 28. P. 211–228. DOI: 10.1023/A:1013579222600

Marquis O., Millery A., Guittonneau S., Miaud C. Solvent toxicity to amphibian embryos and larvae // *Chemosphere*. 2006. No. 63. P. 889–892. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.063

Muizniece I., Blumberga D. Assessment of the amount of coniferous wood waste in the Baltic States // *Energy Procedia*. 2015. No. 72. P. 57–63. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.06.009

Slimestad R. Flavonoids in buds and young needles of *Picea*, *Pinus* and *Abies* // *Biochem. Syst. Ecol.* 2003. No. 31(11). P. 1247–1255. DOI: 10.1016/S0305-1978(03)00018-8

Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of “rosin” constituents of *Pinus spez.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test // *Phyto-medicine*. 2008. No. 15(11). P. 985–992. DOI: 10.1016/j.phymed.2008.02.020.

References

Anashenkov S.Ju., Roshhin V.I., Chernyshova O.A. Vodno-shhelochnaja jekstrakcija drevesnoj zeleni. I. Vlijanie konstruktivnyh osobennostej jekstraktararotorno-pul'sacionnogo tipa i gidromodulja na vyhod jekstraktivnyh veshhestv. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2008, no. 3, pp. 65–70. (In Russ.)

Apparatus for extraction in liquid-solid system: patent No. 2691337 Rossijskaja Federacija, MPK B01D 11/02 (2006.01) / Midukov N.P., Tikhomirova M.A., Kurov V.S., Nikiforov A.O. – No. 2018109843; zajavl. 20.03.2018; opubl. 11.06.2019. 11 p. (In Russ.)

Barone E., Calabrese V., Mancuso C. Ferulic acid and its therapeutic potential as a hormetin for age-related diseases. *Biogerontology*, 2009, no. 10, pp. 97–108. URL: <https://doi.org/10.1007/s10522-008-9160-8>

Chemat F., Vian M., Cravotto M. Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, no. 13(7), pp. 8615–8627. URL: <http://doi.org/10.3390/ijms13078615>

Hurshkajnen T.V., Skripova N.N., Kuchin A.V. Sravnitel'naja ocenka jekstrakcionnogo oborudovanija dlja jeffektivnogo vydelenija jekstraktivnyh veshhestv hvojnnoj drevesnoj zeleni. *Teoreticheskaja i prikladnaja jekologija*, 2017, no. 1, pp. 25–30. (In Russ.)

Jemul'sionnyj sposob vydelenija lipidov : patent № 2117487 Rossijskaja Federacija, MPK A61K 35/78 (1995.01) / Kuchin A.V., Karmanova L.P., Koroljova A.A., Hurshkajnen T.V., Sychjov R.L. – No. 96120436/14; zajavl. 04.10.1996; opubl. 20.08.1998 3 p. (In Russ.)

Karonen M., Hamalainen M., Nieminen R., Klika K.D., Loponen J, Ovcharenko V.V., Moilanen E., Pihlaja K. Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E2. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, no. 52, pp. 7532–7540. URL: <https://doi.org/10.1021/jf048948q>

Kolesnikov A.L. Tehnicheskij analiz produktov organicheskogo sinteza. M.: Vysshaja shkola. 1966, p. 22. (In Russ.)

Lacerus L.A., Barishnikov A.Yu. Antitumor activity and targets of terpenoids pinaceae family. *Rossiiskij bioterapevicheskij zhurnal*, 2012, no. 4 (11), pp. 9–14. (In Russ.)

Lin C-H., Chuang H-S. Use of abietic acid and derivatives thereof for inhibiting cancer. Patent U.S., 60414153, Sep., 2002

Manninen A.M., Tarharnen S., Vuorinen M., Kainulainen P. Comparing the variation of needle and wood terpenoids in scots pine provenances. *J. Chem. Ecol.*, 2002, no. 28, pp. 211–228. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1013579222600>

Marquis O., Millery A., Guitonneau S., Miaud C. Solvent toxicity to amphibian embryos and larvae. *Chemosphere*, 2006, no. 63, pp. 889–892. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.063>

Melyukhov E.V. Rotary pulsation device : patent № 2694774 Rossijskaja Federacija, MPK B01F 7/28 (2006.01), B01F 3/08 (2006.01), B01F 3/12 (2006.01) / Omelyanyuk M.V., Pakhlyan I.A. – No. 2018128078; zajavl. 31.07.2018; opubl. 16.07.2019. 11 p.

Mikson D.S., Roshchin V.I. The siberian larch group composition and acid needles at different vegetation periods. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 207–214. URL: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045477> (In Russ.)

Mobilnyy apparat dlya emulsionnoy ekstraktsii rastitel'nogo syria : patent na poleznyuy model № 196119 Rossiyskaya Federatsiya. MPK B01D 11/02 (2006.01). B01D 11/02 (2019.08) / Chukichev A.V., Erofejevskiy N.I. – No. 2019135843 : zajavl. 08.11.2019; opubl. 18.02.2020 Byul., no. 5. 11 p. (In Russ.)

Muizniece I., Blumberga D. Assessment of the amount of coniferous wood waste in the Baltic States. *Energy Procedia*, 2015, no. 72, pp. 57–63. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.06.009>

Nikonova N.N., Hurshkainen T.V., Kuchin A.V. Mathematical planning of experiments to optimize the extraction of extractive substances from needles of *Pinus sylvestris*. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnickeskoj Akademii*, 2021, iss. 235, pp. 221–237. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.221-237. (In Russ.)

Ponomarev, V.O. Jekstragirovanie lekarstvennogo syr'ja. M., 1976, p. 73. (In Russ.)

Promtov M.A. Pul'sacionnye apparaty rotornogo tipa: teoriya i praktika / M.A. Promtov. M.: Mashinostroenie. 2001, pp. 6–7. (In Russ.)

Reguljator rosta rastenij s fungicidnym dejstviem «Vjerva» : patent № 2298327 Rossijskaja Federacija, MPK A01N 65/00 (2006.01), A01P 21/00, A01P 3/00 / Kuchin A.V., Karmanova L.P., Koroljova A.A., Hurshkajnen T.V., Sychjov R.L. – No. 2006101648/04; zajavl. 20.01.2006; opubl. 10.05.2007. 10 p. (In Russ.)

Slimestad R. Flavonoids in buds and young needles of *Picea*, *Pinus* and *Abies*. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2003, no. 31(11), pp. 1247–1255. URL: [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(03)00018-8)

Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of “rosin” constituents of *Pinus* spez. and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test. *Phytomedicine*, 2008, no. 15, pp. 985–992.

Torubarov N.N., Malyshev R.M. Peremeshivayushchie ustrojstva so slozhnym zakonom dvizheniya meshalok. *Izvestiya MGTU MAMI*, 2014, no. 2 (20), pp. 88–91. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 17.05.2022

Никонова Н.Н., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В. Технология выделения низкомолекулярных компонентов древесной зелени сосны и лиственницы методом эмульсионной экстракции // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 239. С. 220–235. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.239.220-235

Настоящее исследование связано с разработкой высокоэффективных способов переработки возобновляемого растительного сырья для выделения экстрактивных веществ. Разнообразие биологически активных компонентов древесной зелени хвойных пород определяет широкие возможности ее применения. Целью представленной работы является изучение влияния технологических параметров эмульсионной экстракции древесной зелени сосны и лиственницы на выход экстрактивных веществ в роторно-пульсационном аппарате и аппарате гравитационного типа. Используемый метод эмульсионной экстракции, разработанный в Институте химии Коми НЦ Уро РАН отличается экологической безопасностью и позволяет извлекать из растительного сырья биологически активные соединения без использования органических растворителей. В данном исследовании варьировали такие параметры, как гидромодуль – отношение объема щелочного раствора к массе сырья, концентрация щелочи и время экстракции. Все эти параметры влияют на физико-химические характеристики эмульсионной смеси и, как следствие, на степень извлечения сырья. Установлено, что проведение эмульсионной экстракции низкомолекулярных соединений из ДЗ сосны на аппарате гравитационного типа обеспечивает получение 165 л экстракта с выходом ЭВ $7,67 \pm 0,12\%$ от массы сухого сырья из ДЗ сосны и $6,44 \pm 0,2\%$ из ДЗ лиственницы в оптимальных условиях: гидромодуль 10:1, концентрация NaOH 4%, продолжительность экстракции 4 ч. Использование роторно-пульсационного аппарата позволяет проводить переработку сырья в небольших объемах (3 л) за 15–20 мин обработки при Г/М 12:1-14:1 с выходом экстрактивных веществ из ДЗ сосны $6,65 \pm 0,05\%$ и $4,15 \pm 0,16\%$ из ДЗ лиственницы.

Ключевые слова: древесная зелень, сосна обыкновенная, лиственница сибирская, эмульсионная экстракция, экстрактивные вещества, роторно-пульсационный аппарат, аппарат гравитационного типа.

Nikonova N.N., Hurshkainen T.V., Kuchin A.V. Technology of extraction of low molecular components of pine and larch wood greenery by emulsion extraction. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2022, iss. 239, pp. 220–235 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.239.220-235

This study is related to the development of highly efficient methods for processing renewable plant materials to isolate extractives. The variety of

biologically active components of wood greenery of coniferous trees determines the wide possibilities of its application. The purpose of this work is to study the effect of technological parameters of emulsion extraction of wood greenery of pine and larch on the yield of extractives in a rotary pulsation apparatus and a gravitational type apparatus. The emulsion extraction method used, developed at the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, is environmentally friendly and allows the extraction of biologically active compounds from plant materials without the use of organic solvents. In this study, parameters such as hydromodule – ratio of the volume of water-alkaline solution to the mass of raw materials, alkali concentration and extraction time were varied. All these parameters affect the physicochemical characteristics of the emulsion mixture and, as a result, the degree of extraction of raw materials. It has been established that the emulsion extraction of low molecular weight compounds on a gravity-type apparatus ensures the production of 165 liters of extract with a yield of extractives of $7.67 \pm 0.12\%$ by weight of dry raw materials from wood greenery of pine and $6.44 \pm 0.2\%$ from wood greenery of larch at optimal conditions: hydromodule 10:1, NaOH concentration 4%, extraction time 4 hours. The use of a rotary pulsation apparatus makes it possible to process raw materials in small volumes (3 liters) in 15–20 minutes of processing at a hydromodule of 12:1-14:1 with a yield of extractives from wood greenery of pine of $6.65. \pm 0.05\%$ and $4.15 \pm 0.16\%$ from wood greenery of larch.

Keywords: wood greenery, *Pinus sylvestris*, *Larix sibirica*, emulsion extraction, extractives, rotary pulsation apparatus, gravity-type apparatus.

НИКОНОВА Наталья Николаевна – младший научный сотрудник Обособленного подразделения Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН РФ. ORCID: 0000-0002-7972-214X. SPIN-код: 6052-8573, AuthorID: 1072349. Scopus AuthorID: 57211011942. Web of Science ResearcherID: AAD-6099-2021

167000, ул. Первомайская, д. 48, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия. E-mail: lifedream123456789@gmail.com

NIKONOVA Natalya N. – junior researcher. Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Center «Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», a separate subdivision of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-7972-214X. SPIN-код: 6052-8573, AuthorID: 1072349. Scopus AuthorID: 57211011942. Web of Science ResearcherID: AAD-6099-2021

167000. Pervomayskaya str. 48. Syktyvkar. Komi Republic. Russia. E-mail: lifedream123456789@gmail.com

ХУРШКАЙНЕН Татьяна Владимировна – старший научный сотрудник Обособленного подразделения Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН РФ. кандидат химических наук. ORCID: 0000-0003-2710-243X. SPIN-код: 4713-9792, AuthorID: 48939. Scopus AuthorID: 57195526871. Web of Science ResearcherID: ААН ААН-6945-2020

167000, ул. Первомайская, д. 48, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия.
E-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

HURSHKAINEN Tatyana V. – PhD (Chemistry), Senior Researcher, Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences", a separate subdivision of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0003-2710-243X. SPIN-код: 4713-9792, AuthorID: 48939. Scopus AuthorID: 57195526871. Web of Science ResearcherID: ААН ААН-6945-2020

167000. Pervomayskaya str. 48. Syktyvkar. Komi Republic. Russia. E-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

КУЧИН Александр Васильевич – заведующий лабораторией органического синтеза и химии природных соединений Обособленного подразделения Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН РФ. доктор химических наук. ORCID: 0000-0003-4322-7961. SPIN-код: 8516-0721, AuthorID: 44198. Scopus AuthorID: 7005638696.

167000, ул. Первомайская, д. 48, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия.
E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

KUCHIN Alexander V. – DSc (Chemistry), Head of the Laboratory of Organic Synthesis and Chemistry of Natural Compounds, Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences", a separate subdivision of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167000, Syktyvkar. ORCID: 0000-0003-4322-7961. SPIN-код: 8516-0721, AuthorID: 44198. Scopus AuthorID: 7005638696

167000. Pervomayskaya str. 48. Syktyvkar. Komi Republic. Russia. E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru