

ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ИЗ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ,  
ПИХТЫ И БЕРЕЗЫ

В.А. Левданский\*

*Исследованы новые методы выделения химических соединений из коры лиственницы, пихты и березы. Предложены новые процессы утилизации коры лиственницы и пихты, комбинирующие методы активации коры водяным паром, экстракционного выделения ценных химикатов и пиролиза твердого остатка в углеродные сорбенты.*

Ежегодные объемы накопления отходов древесной коры на предприятиях лесопромышленного комплекса составляют от 10 до 15% всех ресурсов перерабатываемой древесины. При длительном хранении коры из нее выделяются соединения фенольного ряда, которые смываются метеорологическими осадками и тальми водами, загрязняя окружающую среду.

Учитывая, что древесная кора содержит ценные экстрактивные вещества, химическая переработка в ассортимент биологически активных и дубильных веществ представляется наиболее рациональным направлением ее утилизации.

Большинство применяемых способов утилизации коры отличаются низкой степенью извлечения экстрактивных веществ, сложностью и многостадийностью их выделения и разделения, а также не позволяют достичь полной утилизации компонентов коры.

Нами впервые предложено использовать для активации древесной коры метод «взрывного» автогидролиза, который ранее применялся только для активации древесины [1-2]. Процесс автогидролиза основан на кратковременной обработке древесной щепы перегретым водяным паром с последующим быстрым сбросом давления. Эффективность процесса определяется следующими двумя факторами. При обработке растительной биомассы водяным паром при повышенной температуре протекают реакции деацетилирования гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты. Одновременно в результате распада сахаров образуется некоторое количество муравьиной кислоты. При этом происходит разрыв некоторых слабых связей в лигноцеллюлозном комплексе древесины и механическое разрушение древесной щепы. В результате облегчаются процессы химической переработки активированного сырья.

В настоящей работе обобщены результаты исследования методов выделения ценных химических веществ из активированной коры некоторых хвойных и лиственных пород деревьев, а также процессов комплексной безотходной утилизации коры, комбинирующих методы активации коры, выделение экстрактивных веществ (или их превращения в другие ценные соединения) и пиролиза твердого остатка коры.

**Методика эксперимента**

В качестве исходного сырья использовали кору пихты, лиственницы и бересту березы, измельченную до частиц с размерами: длина 20-25 мм, ширина 15-20 мм, толщина 3-5 мм. Отбор коры пихты производили на Красноярском ЦБК, а коры лиственницы и бересты березы - в окрестностях г. Красноярска.

Спектры  $^1\text{H}$  ПМР записаны на спектрофотометре «Tesla BS-567 А» с рабочей частотой 100 МГц, в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ. Регистрацию ИК-спектров экстрактивных веществ осуществляли на спектрофотометре «Spekord 75 IR» в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$ . Вещества исследовали как в твердом состоянии в матрице бромистого калия, так и в растворе четыреххлористого углерода.

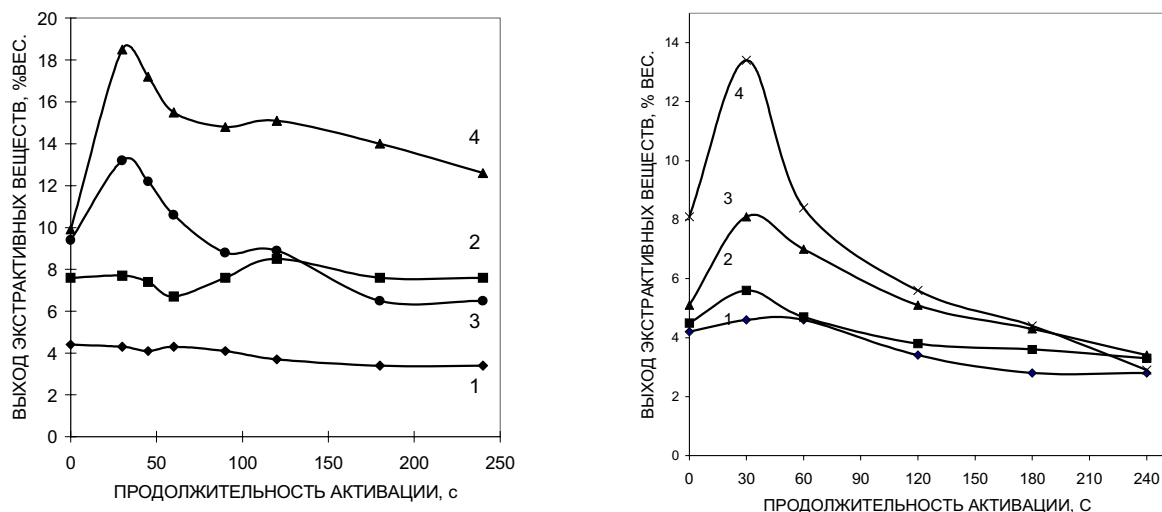
Активацию коры проводили в реакторе объемом 0.85 л при следующих режимах: давление 1.0-3.4 МПа, температура 180-240°C, время выдержки 30-300 с. После активации фракцию частиц коры размером от 1 до 2 мм, составляющую до 75 % от общего объема коры, подвергали экстракции различными растворителями.

*Экстрактивные вещества из активированной коры лиственницы*

Ценными экстрактивными продуктами коры лиственницы являются водорастворимые полифенолы, которые используются в качестве дубильных веществ в кожевенной промышленности. Традиционные промышленные методы получения дубильных веществ из коры лиственницы обеспечивают выход таннинов до 6-8 % вес. Для повышения выхода дубильных веществ (таннинов) нами впервые было предложено активировать кору лиственницы перегретым водяным паром [3-4].

В качестве оптимальных условий активации выбраны температура 240°C и давление пара 3.4 МПа. Рис. 1 иллюстрирует влияние продолжительности активации коры лиственницы на выход веществ, экстрагируемых гексаном, этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой.

\* © В.А. Левданский, Красноярский государственный университет, 2003.



**Рис. 1. Выход экстрактивных веществ в зависимости от продолжительности активации коры лиственницы при температуре 240°С и давлении 3.4 МПа:**

*А – традиционная экстракция одним из растворителей: 1 – гексан; 2 – этилацетат; 3 – вода; 4 – изопропиловый спирт. Б – последовательная экстракция растворителями различной природы: 1 – гексан; 2 – этилацетат; 3 – вода; 4 – изопропиловый спирт*

Наиболее высокий выход водных и изопропанольных экстрактов, содержащих в основном дубильные вещества, наблюдался при продолжительности активации коры 30 с. Выход этилацетатного экстракта лишь слабо изменялся в процессе активации коры лиственницы.

Известно, что использование дробной экстракции вместо традиционной позволяет во многих случаях повысить выход экстрактивных соединений из растительной биомассы. Согласно литературным данным, общий выход экстрактивных веществ, выделенных из коры лиственницы дробной экстракцией следующей последовательностью растворителей: гексан, диэтиловый эфир, изопропанол и вода, составляет от 17 до 21 % [5]. Аналогичные результаты получены и в настоящей работе при экстракции неактивированной коры лиственницы.

Извлечение экстрактивных веществ из активированной коры методом дробной экстракции позволяет увеличить общий выход экстрактивных веществ до 29% от веса абсолютно сухой коры (а.с.к.). При этом наиболее значительное возрастание выхода экстрактивных веществ наблюдалось при экстракции коры изопропанолом и водой, соответственно 50 и 65% [6].

Известно, что некоторые соли ( $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $AlCl_3$ ) и др. оказывают позитивную роль в процессах делигнификации древесины [1].

Нами изучено влияние добавок хлорида аммония (0.5-1.0% от веса коры) при активации коры лиственницы водяным паром. Проведение активации коры в присутствии  $NH_4Cl$  позволяет увеличить выход экстрактивных веществ, извлекаемых всеми растворителями. Общий выход экстрактивных веществ при последовательной экстракции увеличивается до 35-36% от веса а.с.к.

Полученные результаты могут найти практическое применение, поскольку водные и спиртовые экстракты коры лиственницы содержат таннины, которые используются в качестве природных дубителей в кожевенной промышленности. Некоторые данные о составе этих экстрактов получены методами ЯМР  $H^1$ , ИК-, УФ-спектроскопии и химического анализа.

Наличие дубильных веществ в экстрактах, выделенных из коры этилацетатом, изопропанолом и водой, подтверждается их реакциями с раствором хлорида натрия и солями Ca (II), Pb (II), Fe (II), Zn (II), протекающими с образованием осадков. Эти реакции используются для аналитического контроля дубильных экстрактов в кожевенной промышленности [7].

#### *Экстрактивные вещества из активированной коры пихты*

Кора пихты содержит до 9-10% смолистых веществ, которые препятствуют извлечению и ухудшают качество получаемого из нее дубильного экстракта. С целью повышения степени извлечения и доброкачественности дубильного экстракта нами было предложено проводить предварительную экстракцию коры пихты гексаном или бензином, а затем активацию в условиях «взрывного» автогидролиза. Было установлено, что оптимальные режимы активации коры, обеспечивающие максимальное увеличение выхода дубильных веществ - температура 240°С, давление водяного пара 3.4 МПа и продолжительность активации от 30 до 120 с [8-9].

Установлено, что при экстракции изопропиловым спиртом оптимальное время активации пихтовой коры составляет 90-100 с, при этом происходит двукратное увеличение выхода экстракта по сравнению с неактивированной корой. Аналогичный эффект наблюдается и при экстракции водой, однако при этом оптимальная продолжительность активации коры составляла 30 – 60 с. При экстракции этилацетатом выход экстракта постоянно возрастал при увеличении продолжительности активации коры в интервале 30 – 240 с. В случае экстракции активированной коры гексаном наблюдалось лишь слабое увеличение выхода экстракта.

Была изучена последовательная экстракция активированной пихтовой коры этой же группой растворителей. При последовательной экстракции наблюдается значительное увеличение суммарного выхода экстрактивных веществ по сравнению с неактивированной корой - с 16.5% до 33.3 % вес. Причем выход веществ, извлекаемых изопропиловым спиртом и водой, возрастает более чем в два раза.

Установлено, что применение добавок хлорида аммония в количестве 1% от веса коры в процессе активации увеличивает степень извлечения экстрактивных веществ этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой. Данные о выходе экстрактивных веществ от продолжительности активации коры в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при последовательной экстракции растворителями различной природы приведены в табл. 1. [10].

Таблица 1

**Влияние продолжительности активации пихтовой коры водяным паром в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $240^\circ\text{C}$  и 3.4 МПа на выход экстрактивных веществ, выделяемых методом последовательной экстракции**

Последовательность использования растворителей при экстракции	Выход экстрактивных веществ (% вес) от продолжительности активации коры, с							
	0	30	45	60	90	120	180	240
Гексан	3.8	4.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.1	5.7
Этилацетат	4.2	6.8	7.4	6.8	9.4	8.4	6.6	6.0
Изопропиловый спирт	3.4	5.6	6.8	6.8	8.1	9.4	8.0	7.4
Вода	6.7	13.3	13.5	13.7	10.8	9.7	8.2	6.9
Общий выход экстрактов	18.1	29.9	33.9	33.6	34.6	33.8	28.9	26.0

*Экстракция активированной бересты березы*

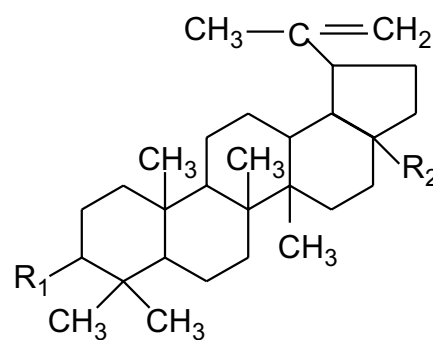
Березовая кора богата различными классами экстрактивных веществ [11]. В экстрактах внешней коры (бересте) различных видов берез преобладают пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и  $\beta$ -амирина. Самым распространенным тритерпеноидом, содержание которого в бересте может достигать 35 - 40%, является бетулин (рис. 2) [12].

Бетулин (I) обладает антисептическими свойствами и применяется в качестве инсектицида, компонента косметических средств и шампуней. В дозах 500 мг/мл бетулин проявляет противоопухолевую активность, служит хорошим эмульгатором для систем рыбий жир - вода, а его кислые эфиры: сукцинат, фталат – для систем арахисовое масло - вода и соевое масло - вода. Экстракты коры березы, основной компонент которых бетулин, проявляют антиоксидантную активность. Некоторые производные бетулина (пиракреновая кислота – кофеат бетулиновой кислоты) также обладают антиоксидантной активностью, бетулиновая кислота (3- $\beta$ -гидрокси 20 (29)-лупан-28-овая кислота) (II) подавляет рост меланомы и других раковых клеток [13].

Известные способы получения бетулина основаны на экстракции бересты различными растворителями и его выделения из полученных экстрактов, а также использования щелочного гидролиза бересты и последующей спиртовой экстракции бетулина. Эти способы имеют следующие недостатки: невысокую степень извлечения бетулина, многостадийность процесса и его большую продолжительность, а также высокий расход щелочи.

Максимальная степень извлечения бетулина достигается только при полном гидролизе бересты, который протекает в достаточно жестких условиях (концентрация щелочи в растворе до 20 - 25% и продолжительность до 6 ч) даже для измельченной бересты.

Нами впервые исследовано влияние активации бересты в условиях «взрывного» автогидролиза на степень извлечения бетулина алифатическими спиртами [14-15]. Установлено, что наиболее высокий выход бетулина наблюдался при продолжительности активации бересты 180 - 300 с, причем максимальное количество бетулина



I-II

Рис. 2. I -  $R_1 = -\text{OH}$ ,  
 $R_2 = -\text{CH}_2\text{OH}$  - бетулин II -  $R_1 = -\text{OH}$ ,  
 $R_2 = -\text{COOH}$  - бетулиновая кислота

(35% от веса а.с.б.) извлекалось этанолом. В целом степень извлечения бетулина из активированной бересты возрастала на 25 - 40% по сравнению с неактивированной.

Для идентификации бетулина (I) использовалась характерная для него реакция ацилирования уксусным ангидридом, приводящая к образованию диацетата бетулина (II) с выходом до 93%. Реакции ацилирования и гидролиза диацетата бетулина могут использоваться для извлечения бетулина из различных смесей и экстрактов [33]. Состав полученного бетулина был подтвержден данными элементного анализа. Было также установлено, что ИК спектры выделенного из активированной бересты бетулина идентичны описанным в работе [17].

С целью сокращения числа стадий процесса и увеличения выхода бетулина впервые предложено проводить активацию бересты в условия «взрывного» автогидролиза в присутствии щелочи с последующей спиртовой экстракцией. В процессе активации бересты в присутствии щелочи ускоряется щелочной гидролиз сырья, что существенно упрощает весь процесс выделения бетулина.

Оптимальными условиями активации, при которых происходит полный гидролиз бересты и достигается максимальная степень извлечения бетулина, являются: давление 3.4 МПа, температура 240°C, время активации 120 - 240 с, концентрация щелочи - 15-20% от веса а.с.б.(см.табл.2).

Таблица 2

**Выход бетулина при экстракции этиловым спиртом из бересты (активированной водяным паром при 240°C и 3.4 МПа) в зависимости от концентрации NaOH и продолжительности активации**

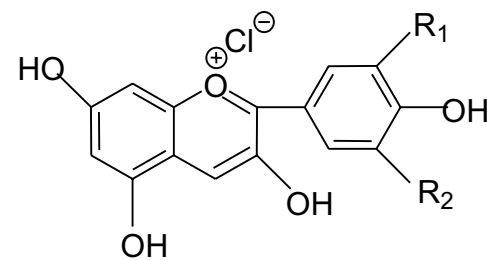
Концентрация NaOH, %	Продолжительность активации, с						
	30	60	90	120	180	240	300
	Выход бетулина % от веса абсолютно сухой бересты (степень извлечения бетулина, %)						
5	15 (43)	17 (49)	19 (54)	21 (60)	23 (66)	24 (67)	25 (71)
10	18 (51)	20 (57)	23 (66)	26 (74)	30 (86)	31 (89)	32 (94)
15	21 (60)	23 (66)	28 (80)	30 (86)	33 (94)	33,5 (96)	33 (94)
20	24 (69)	26 (74)	30 (86)	31 (89)	33,5 (96)	34 (97)	33,5 (96)

*Получение антоцианидиновых красителей из коры лиственницы и пихты*

Антоцианидиновые соединения относятся к многочисленной группе природных фенольных красителей, так называемым флавоноидам, объединенным общим структурным составом C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Антоцианидины - пищевые красители, они обладают биологической активностью, проявляют противовоспалительные и повышают защитные свойства организма. В настоящее время их получают из ягод, плодов, овощей и широко используют в пищевой промышленности [18].

Многие конденсированные дубильные вещества представляют собой смешанные полимеры, построенные на основе катехинов и лейкоантоцианидинов, прототипом которых служат проантоцианидины [19]. Содержание конденсированных катехинов в коре лиственницы достигает более 20%. Известно, что при кислотном гидролизе

конденсированных катехинов образуются мономолекулярные соединения катехиновой группы, которые при окислении дают антоцианидиновые соединения.



I – III

*Рис. 3. I - R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H - неонидинхлорид; II - R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H - цианидинхлорид; III - R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OH - дельфинидинхлорид*

Нами разработаны способы получения антоцианидинового красителя из коры пихты или лиственницы, основанные на предварительной экстракции коры гексаном и последующей обработке этиловым спиртом, содержащим 3-4% соляной кислоты.

При этом происходит окисление лейкосоединений, идет гидролиз связанных в лигноуглеводном комплексе глюкозидов и гидролиз конденсированных дубильных веществ, в результате получается смесь антоцианидиновых соединений, приведенных на рис.3. Их выход из коры пихты составляет 16 - 18%, из коры лиственницы – 20 - 22% [20]. Высокий выход антоцианидинов из коры пихты и лиственницы может быть объяснен тем, что основную долю дубильных веществ составляют катехины.

Установлено, что краситель из коры пихты содержит неонидинхлорид (I), цианидинхлорид (II) и дельфинидинхлорид (III), на долю которых приходится 75.8%, а краситель из коры лиственницы в основном состоит из цианидинхлорида и дельфинидинхлорида. Строение соединений I-III подтверждено методами УФ-, ИК-спектроскопии, а цианидинхлорида - встречным синтезом [21-22].

Новые интегрированные процессы комплексной переработки коры

**Кора лиственницы.** Разработаны научные основы процесса комплексной переработки коры лиственницы, базирующиеся на комбинации методов экстракции, каталитической активации и пиролиза твердого остатка коры. Кору лиственницы перед активацией предварительно экстрагировали неполярным растворителем (гексаном, бензином), активацию водяным паром проводили в присутствии 0.5-1% хлорида аммония. Предварительная экстракция коры неполярным растворителем позволяет избавиться от смолистых веществ, присутствие которых ухудшает качество получаемого дубильного экстракта или антоцианидинового красителя; кроме того, при этом открываются дополнительные поры в коре, что способствует более полному проникновению катализатора в кору и активация протекает более эффективно и равномерно. В результате проведенных исследований предложена схема комплексной переработки коры лиственницы в дубильный экстракт, антоцианидиновый краситель, углеродный сорбент скипидар и канифоль (рис.4) [23].

Углеродный сорбент, полученный из остатка коры лиственницы, имеет следующие характеристики: общая пористость – 1.4 - 1.8 см<sup>3</sup>/г; удельная поверхность – 400 - 600 м<sup>2</sup>/г; размер частиц – 0.5 - 3.0 мм; активность по йоду не менее 79-83%; активность по метиленовому голубому не менее 130-148 мг/г.

При переработке 1 т коры лиственницы получают: скипидара – 10-15 кг; канифоли – 30-35 кг; дубильного экстракта – 220-240 кг; антоцианидинового красителя не менее 180 кг и углеродного сорбента – 130-140 кг.

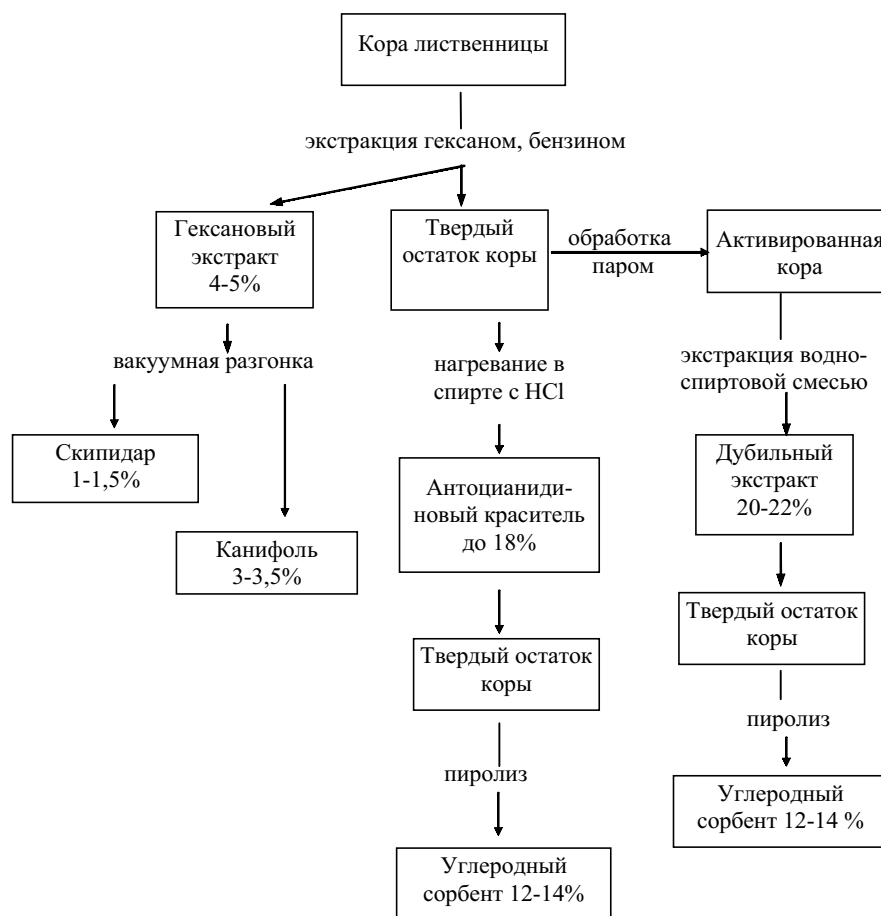


Рис. 4. Схема процесса безотходной переработки коры лиственницы

**Кора пихты.** При экстракции коры пихты гексаном извлекается до 9.5% экстрактивных веществ (смолистые вещества). Разгонкой под вакуумом смолистые вещества разделяли на легкую фракцию (пихтовое масло, выход 2.1%) и кубовый остаток (выход более 6%).

В результате сопоставления основных компонентов пихтового масла, полученного как из зелени, так и из коры пихты, установлено, что легкая фракция гексанового экстракта является полноценным заменителем пихтового масла.

При анализе смоляных кислот кубового остатка, проведенного после отделения нейтральных веществ (их доля 45%), установлено наличие следующих смоляных кислот: пимаровой кислоты – 1.1%; сандаракопимаровой и дигидроабетиновой – 2.1%; левопимаровой и палюстровой – 7.2%; изоимаровой – 10.2%; абетиновой и дегидроабетиновой – 56,8; неоабетиновой – 21.3%. По их содержанию кубовый остаток гексанового экстракта

пихтовой коры близок к лечебному бальзаму, полученному из пихтовой лапки. Характерные полосы ИК-спектров этих бальзамов также совпадают.

Углеродный сорбент, полученный из остатка коры пихты, имеет следующие характеристики: общая пористость – 1.2-1.8 см<sup>3</sup>/г; удельная поверхность – 300-600 м<sup>2</sup>/г; размер частиц – 0.5-3.0 мм; активность по иоду не менее 30%; активность по метиленовому голубому не менее 100 мг/г.

Некоторые области применения и выход продуктов, получаемых при переработке 1 т пихтовой коры, приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Выход продуктов переработки 1 т коры пихты и некоторые области их применения**

Вещество	Выход, кг	Области применения
Пихтовое масло	20-21	Парфюмерно-косметическая промышленность, производство медицинской камфары
Пихтовый бальзам	55-60	Парфюмерно-косметическая промышленность, сельское хозяйство и ветеринария
Антоцианидиновый краситель	150-160	Пищевая перерабатывающая промышленность (производство кондитерских изделий, безалкогольных напитков, колбасных изделий и т.п.)
*Дубильный экстракт	180-200	Кожевенная промышленность
Углеродный сорбент	130-140	Очистка вредных выбросов. Очистка водоемов от загрязнения нефтепродуктами

\* При переработке коры получают один из продуктов: антоцианидиновый краситель или дубильный экстракт

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы/ Я.А.Гравитис// Химия древесины.- 1987. -N 5. -С. 3-21.
2. Кузнецова С.А. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины / С.А. Кузнецова, Н.Б. Александрова, Б.Н. Кузнецов// Химия в интересах устойчивого развития.- 2001.- Т.9.- №5.- С. 655-665.
3. Кузнецов Б.Н. Экстракционная переработка активированной хвойной коры/ Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Н.И. Павленко, Н.И. Полежаева и др. // Химия в интересах устойчивого развития.- №5.- 1997.- С.179-185.
4. Кузнецов Б.Н. Влияние активации коры лиственницы сибирской в условиях неизобарного парокрекинга на выход и состав экстрактивных веществ/ Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Т.А. Шилкина, В.А. Винк // Изв.вузов. Химия и химическая технология.- 1997.- Т.40.- Вып.2.- С.104-108.
5. Me Ginneis G.d., Parikh E. // Wood Sci.- 1975.- N. 7.- P. 295.
6. Kuznetsov B.N., Levanskii V.A., Polezhaeva N.I., Shilkina T.A. The westless processing of wood bark by non-isobaric steam cracking fractional extraction methods // Book of Proc. 8th Int.Symp. on Wood and Pulping Chemistry.- Helsinki, Finland, 1995, V.1.- P.669-675.
7. Всесоюзный единый метод исследования в кожевенном, обувном и дубильно-экстрактовом производстве.- М., 1954.- 342 с.
8. Kuznetsov B.N., Efremov A.A., Levanskii V.A., Kuznetsova S.A., Polezhaeva N.I., Shilkina T.A., Krotova I.V. The using of non-isobaric pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds from wood and bark // Bioresource Technolog. -V.58.- 1996.- P. 181-188.
9. Кузнецов Б.Н. Процессы экстракции в переработке автогидролизованной древесной биомассы и коры / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова и др. // Тез. докл. XI Рос. конф. по экстракции и междунар. симпоз. “Проблемы селективности в экстракции”.- М., 1998.-С.224.
10. Kuznetsov B.N., Levanskii V.A., Gruber R., J.- V. Weber, Polezhaeva N.I. Natural and biologically active products from abies larix, birch and aspek bark // Abstracts of International Conferences of Natural Products and Physiologically Active Substances.- Novosibirsk, Russia, 1998.- P.24.
11. Ilyin S.G., Malinovskaya G.V., Uvarova N.I., Elyakov G.B., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. X-ray analysis of betulafolienetraol oxide, a triterpene isolated from Betula costata Trautv // Tetrahedron Lett.- 1982.- V.23.- N 48.- P. 5067-5070.
12. Jaaskebainen P. Betulinol. and its utilization // Pap.ja puu.- 1981.- V.63.- N 10.- P.599-603.
13. Fulda S., Friesen C., Los M., Scaffidi C., Mier W., Benedict M., Nunez G., Krammer P.H., Peter M.E., Debatin K.M. // Cancer Res.- 1997.- V.57. -P.4956-4964.
14. Levanskii V.A., Polezhaeva N.I., Safonova L. V., Levanskaya L. V., Ivanchenko N.M. Betulin isolation by aliphatic alcohols from birch bark activatid by water-stem in the presence of alkali // Fourth International Symposium “Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers”. -Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P.249-252.

15. Кузнецов Б.Н. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях “взрывного” автогидролиза/ Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, А.П. Еськин, Н.И. Полежаева // Химия растительного сырья.- 1998.- № 1.- С.5-9.
16. Pasich J., Pojda M. Naturaline i polysyntetyczne tenzydy. Cz. VII. // Farmac. pol.- 1974.- V.30.- N 8.- P.771-772.
17. Era V., Jaaskelainen P., Ukkonen K. Fatty acid esters from Betulinol // J. Amer. Oil Chem. Soc.- 1981.- January.- V.58.- P. 20-23.
18. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах / С.С. Танчев.- М.: Пищ. пром-сть, 1980.- 304 с.
19. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений/ М.Н. Запрометов.- М.: Высш. шк., 1974. С.-50.
20. Kuznetsov B.N., Tarabanko V.E., Levdansky V.A., Pervyshina E.P., Polezhaeva N.I., Makievskaya A.I. Phenolic compounds from Siberian wood and wood bark: high yield isolation and identification // XX<sup>th</sup> International Conference on Polyphenols “Polyphenols Communications 2000”.-Freising-Weihenstephan, Germany, 2000, V.1.- P.187-188.
21. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Polezhaeva N.I. Abies and Larch bark valorization with producing anthocyanidin dyes // Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.- Bordeaux 1, France, 2000.- P.417-420.
22. Levdansky V.A., Polezhaeva N.I., Makievskaya A.I., Ivanchenko N.M. Anthocyanidins isolation from Abies Sibirica bark and their identification // Fourth International Symposium “Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers”. - Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P.226-232.
23. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Golovin Yu.G, Shilkina T.A. Wasteless Utilization of Larix sibirica Bark with Producing of Dyes and Sorbents // Larix-98: World Resources for Breeding, Resistance and Utilization”.- Krasnoyarsk, RUSSIA, 1998.- P.57-58.

#### **VALUABLE CHEMICAL PRODUCTS FROM LARCH, ABIES AND BIRCH BARK**

**V.A. Levdansky**

*The novel methods of fine chemicals extraction from larch, abies and birch bark were investigated. New processes of wood bark utilization were suggested which combine the method of bark activation with water-steam, extraction isolation of valuable chemicals and pyrolysis of solid rest to carbon sorbents.*