

К. В. Валеев, Д. А. Ахметова, Р. Г. Сафин

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *SALICACEAE*

Ключевые слова: *Salicaceae*, переработка, экстракция, осина, ива, тополь, хроматография, кверцетин, салицин, дубильные вещества.

В обзоре приведены краткие сведения о ивовых деревьях семейства *Salicaceae*, отмечено их многообразие и крупные ареалы произрастания (56 родов и около 1220 видов ивовых (*Scyphostegiaceae*)). По химическому составу ивовые деревья содержат большое количество ценных фенольных соединений – биологически активных веществ: салицин, кверцетин, кемпферола, фенологликозидов, флаваноидов, а также сопутствующих веществ: яблочные кислоты, дубильные вещества, эфирные масла и другие, позволяющие оказывать влияние на биологические процессы, протекающие в живом организме. Эти вещества обладают противовоспалительными, регенерирующими, успокаивающими, обезболивающими свойствами. Благодаря этим свойствам они имеют высокую добавленную стоимость и широкий спектр применение в различных отраслях промышленности: в медицинской и фармацевтической в качестве противовоспалительных и антибактериальных средств, для усиление кровоснабжения сетчатки глаза, предотвращения образования катаракты, активации клеточного и тканевого иммунитета; в косметической для ухода за проблемными участками кожи, как средство для укрепления волос; в сельскохозяйственной для изготовления кормовых добавок и комбинированных кормов; в пищевой в качестве биологически активных добавок, антиокислителя. Для извлечения этих компонентов в настоящее время применяется множество способов экстрагирования с соответствующим аппаратным оформлением. Однако они не учитывают специфику исходного сырья, комбинацию компонентов в них. Это приводит к высокой себестоимости процесса извлечения отдельных чистых компонентов (цена 1 кг салицина составляет 390 \$, 1 кг кверцетина - 5000 \$, 1 кг кемпферол – 3846,2 \$). В связи с этим разработка новых технологий по извлечению биологически активных веществ является актуальной. Для оценки качества извлечения биологически активных веществ авторы предлагают различные аналитические методы и способы анализа с использованием современных аппаратов: высокоскоростную жидкостную, тонкослойную и газовую хроматографии; фотометрические (спектрофотометрический и фотокolorиметрический) способы и методы ядерно-магнитного резонанса.

K. V. Valeev, D. A. Akhmetova, R. G. Safin

REVIEW OF RESEARCH ON THE PROCESSING OF PLANTS OF THE *SALICACEAE* FAMILY

Keywords: *Salicaceae*, processing, extraction, aspen, willow, poplar, chromatography, quercetin, salicin, tannins.

The review provides brief information about willow trees of the *Salicaceae* family, noting their diversity and large habitats (56 genera and about 1220 species of willow trees (*Scyphostegiaceae*)). In terms of chemical composition willow trees contain a large number of valuable phenolic compounds - biologically active substances: salicin, quercetin, kaempferol, phenologlycosides, flavanoids, as well as related substances: malic acids, tannins, essential oils and others, allowing to influence the biological processes occurring in a living organism. These substances have anti-inflammatory, regenerating, soothing, analgesic properties. Due to these properties they have a high added value and a wide range of applications in various industries: in medical and pharmaceutical industries as anti-inflammatory and antibacterial agents, to enhance blood supply to the retina, prevent cataract formation, activate cellular and tissue immunity; in cosmetics for the care of problem skin areas, as a means of strengthening hair; in agriculture for the manufacture of feed additives and compound feeds; in food as a food additive; in foodstuffs for the production of foodstuffs and fodder. For the extraction of these components, many extraction methods with appropriate apparatus design are currently used. However, they do not take into account the specificity of the initial raw materials, the combination of components in them. This leads to high cost of extraction process of separate pure components (the price of 1 kg of salicin is 390 \$, 1 kg of quercetin - 5000 \$, 1 kg of kaempferol - 3846,2 \$). In this connection the development of new technologies for extraction of biologically active substances is actual. To assess the quality of extraction of biologically active substances, the authors offer various analytical methods and ways of analysis using modern apparatuses: high-performance liquid, thin-layer and gas chromatography; photometric (spectrophotometric and photocolourimetric) methods and nuclear magnetic resonance methods.

Введение

Salicaceae — семейство цветковых растений ивовых. Традиционное семейство (*Salicaceae sensu stricto*) включает ивы, тополя и осины. Генетические исследования, обобщенные группой филогенеза покрытосеменных (APG), значительно расширили границы семейства, включив в него 56 родов и около 1220 видов, включая ивовых (*Scyphostegiaceae*) и многие из бывших флакуртиевых (*Flacourtiaceae*). Химический состав растений семейства *Salicaceae* представляет интерес для самых разных

исследователей, таких как химики-экологи и специалисты по химии бумаги [9].

Ивы белая (*Salix alba*), пепельная (*Salix cinerea*), прутьевидная (*Salix viminalis*) и козья (*Salix caprea*) являются одними из наиболее популярных видов ив, произрастающих на территории Российской Федерации [1]. Эти виды ив обладают различными характеристиками и свойствами, что делает их ценными как для природы, так и для человека. Межвидовые гибриды ив обычно обладают комбинацией свойств родительских видов и могут быть использованы для создания новых сортов с

улучшенными характеристиками. Ивы являются важным элементом флоры России и играют значительную роль в экологическом балансе. Высокое содержание дубильных веществ в коре ивы (до 15 %) позволяет широко применять ее в кожевенной промышленности [2]. Кора и листья ивы содержат в себе различные фенольные соединения, в частности, салицин, содержащийся в коре – от 0,20 % до 4,11 %, в листьях – от 0,14 % до 2,31 %, в побегах – от 0,05 % до 0,25 % [3].

Деревья семейства *Salicaceae*, к которому относится осина (*Populus tremula*), содержат ценные биологически активные вещества (БАВ), такие как салицин, саликортин, салирепозид, кверцетин, гиперзид, кемпферол, фенологликозиды, флавоноиды, глюкозы, дубильные вещества, фенолокислоты, сахара, ксилозу, сапонины, эфирные масла, арабинозу, галактозу и маннозу [4, 5]. Фенологликозиды и флавоноиды являются особенно ценными веществами благодаря своим антиоксидантным свойствам. Они играют важную роль в защите растений от негативного воздействия окружающей среды и могут иметь положительное воздействие на здоровье человека при употреблении продуктов на их основе. Количественное содержание указанных веществ может изменяться на разных этапах роста дерева и зависит от условий произрастания, что делает изучение их химического состава и свойств важной задачей для науки и промышленности. Возможность использования этих веществ в качестве добавок или лекарственных препаратов открывает широкие перспективы для развития новых продуктов на основе древесных ресурсов [6, 7].

По существующим данным, на сегодняшний день потребность в биологически активных веществах на фармацевтическом, косметическом, пищевом и сельскохозяйственном рынке увеличилась. Ежегодное использование данных БАВ из деревьев семейства *Salicaceae* растет на 22%. Этим обуславливается и высокая цена на некоторые вещества. Так, например, цена 1 кг салицина составляет 390 \$, 1 кг кверцетина - 5000 \$, 1 кг кемпферол – 3846,2 \$, а также сопутствующих компонентов (1 л эфирных масел - 25,8 \$, 1 кг дубильных веществ - 13 \$).

В связи с большим количеством ценных веществ в деревьях семейства *Salicaceae* и широким спектром их применения, извлечение этих биологически активных веществ является одним из перспективных направлений лесоперерабатывающих предприятий и, несомненно, является актуальным. Однако извлечение биологически активных и дубильных веществ в промышленных масштабах сопровождается рядом проблем, связанных с разделением на отдельные компоненты, регенерацией растворителей и переработкой отходов [8]. Промышленные установки сложны в исполнении и энергозатратны, а применяемые растворители довольно токсичны и пагубно влияют на организм человека. Целью работы является обзор научных исследований и рассмотрение существующих способов и технологий в области извлечения

фенольных соединений из растительного сырья *Salicaceae*.

Обзор исследований

В работе Короткого В.П. и др. [9] описан способ переработки коры осины, включающий экстракцию измельченной коры глицерином при соотношении 1:3 и температуре 60 – 110 °С в течение 2-5 часов. Была получена биологически активная добавка для животноводства, представляющая собой желто-коричневую густую массу, легко растворимую в воде.

Куркин В. А. совместно с Поройковым В. В., Куркиной А.В. и Авдеевым Е. В. [10], провели классификацию фармакопейных растений, содержащих флавоноиды, с использованием метода исчерпывающего экстрагирования и тонкослойного хроматографического (ТСХ) анализа. Результаты исследований позволили отнести иву к классу фармакопейных растений, содержащих простые фенолы и флавоноиды. Это подтверждает важность ивы как ценного растения с высоким содержанием биологически активных соединений, таких как флавоноиды. Исследования такого рода помогают выявить потенциальные медицинские и пищевые свойства растений, которые могут послужить базой для разработки новых лекарственных препаратов или функциональных продуктов на основе природных компонентов.

В работе Гришковой Л.А. и др. [11] описан способ переработки коры осины, включающий измельчение коры *Populus tremula* L. в роторно-ножевой мельнице с начальной влажностью 45%, экстракцию биологически активных веществ органическими растворителями (бензин марки ВР-1) в экстракторе батарежного типа в течение 3,5 часов при температуре 100 – 120 °С, выпаривание экстрагента для производства витаминного концентрата, обработку жома острым паром в течении 30 – 60 минут для удаления бензина, экстракцию жома водой в течении 1÷3 часа, сепарацию экстракта от жома, выделение дубильных веществ.

В работе [12] описано экстрагирование флавоноидов из коры и листьев ивы белой (*Salix alba*). В ходе работы были получены множество ценных компонентов (витамины, ферменты, белки, жиры, эфирные масла и др.). выход готового продукта составил 27, 09 % от общей массы растительного сырья.

Ломако Е. В. и Кузьмичева Н. А. [13] исследовали влияния вида и концентрации поверхностно-активных веществ на степень экстракции флавоноидов из древесного растительного сырья семейства *salicaceae*. Эксперименты показали, что использование растворов мирамистина и полигексаметиленбигуанида гидрохлорида для экстрагирования флавоноидов из листьев ивы остролистной привело к получению экстрактов с содержанием флавоноидов в 2-4 раза выше, чем при использовании 70% этанола.

Результаты исследований Дементьевой Т. М. и др. [14] показывают, что содержание флавоноидов в иве

вавилонской и ее гибриде (ива белая) может значительно различаться в зависимости от части растения. В коре ивы вавилонской содержание флавоноидов составляет от 0,14 % до 0,46 %, а в коре гибрида – от 0,08 % до 0,16 %. Содержание флавоноидов в побегах ивы вавилонской колеблется от 0,74 % до 1,15 %, в побегах гибрида – от 0,75 % до 1,14 %.

В работе [15] описан способ комплексной переработки древесной зелени. Способ включает в себя измельчение сырья при естественной влажности до размеров 3 – 5 мм, обработку растительного сырья перегретым паром 160 - 165 °С, сепарацию на легкую и тяжелую фракцию сконденсировавшегося экстракта, упаривание тяжелой фракции при температуре 145 – 150 °С. Рафинированное растительное сырье отжимается и досушивается до влажности 10 – 15 %, измельчается и фасуется.

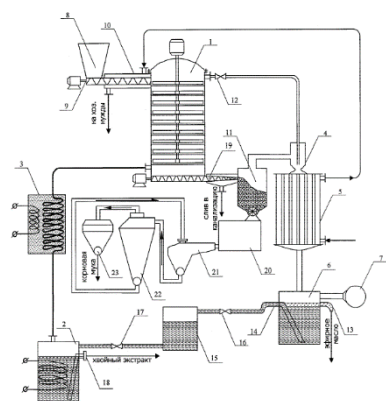


Рис. 1 – Схема комплексной переработки древесной зелени

Fig. 1 – Scheme of complex processing of woody greens

Исследование, проведенные Лобановой И. Ю. и Турецковой В. Ф. в Алтайском государственном медицинском университете, по определению состава флавоноидов в листьях осины обыкновенной (*Populus tremula*) является значимым в изучении химического состава этого растения [16]. Для эффективного экстрагирования биологически активных веществ из листьев осины обыкновенной (*Populus tremula*) использовался 40% водный раствор этилового спирта. Выделена сумма четырех флавоноидных соединений. Последующее исследование хроматографическими и спектроскопическими методами позволило определить конкретные соединения в образцах. Идентификация гликозидов флавонола, таких как гиперозид и рутин, в листьях осины свидетельствует о наличии ценных биологически активных веществ в листьях осины. Преобладание гликозидов кверцетина и кемпферола в изучаемом сырье указывает на потенциальные полезные свойства листьев осины, такие как антиоксидантные и противовоспалительные свойства.

Способ комплексной переработки древесной зелени (осины, ивы и пихты), разработанный Зиатдиновой Д.Ф. [17] включает в себя измельчение древесной зелени в состоянии естественной

влажности, загрузку материала в колонный экстрактор с тарелками, предварительный прогрев сырья, экстракцию биологически активных веществ в течение 6 – 8 часов при температуре 20 ÷ 40 °С 40 – 70 % водным раствором этанола, обработку паром рафинированную древесную зелень, для полного удаления экстрагента, отжим сырья и сушку до влагосодержания $U = 10 - 15$ %. Выпаривание экстрагента из экстракта осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит сгущение экстракта за счет выпаривания этанола понижением давления эжекторным насосом. На второй стадии проводится вакуумная сушка в вакуум-шнековой сушилке до полного удаления этанола и воды. Авторами были получены экстрактивные вещества: из пихты – эфирное масло и борнилацетат, из осины и ивы – фенолгликозиды.

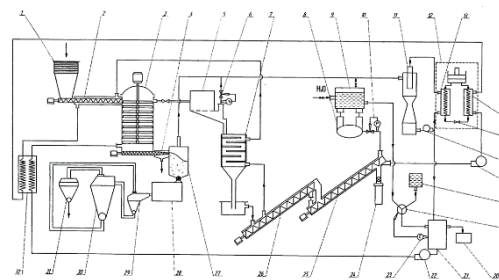


Рис. 2 – Схема комплексной переработки древесной зелени по методу Д.Ф.Зиатдиновой

Fig. 2 – Scheme of complex processing of woody greens according to the method of D.F.Ziatdinova

Авторами Ложкиной Г.А и Исаевой Е.В. [18] описан способ комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического. Вегетативную часть тополя (влажность 42,5%) – побеги с почками – загружают в аппарат Клевенджера, туда же заливают воду и проводят гидродистилляцию. Было получено эфирное масло представляющее собой прозрачную жидкость. После гидродистилляции твердый остаток подсушивают, измельчают и проводят экстракцию 95%-ным этиловым спиртом при температуре 70 °С и гидромодуле сырье:экстрагент 1:20 в течении 5 часов. Далее проводят сепарацию на экстракт и сырье. Полученный экстракт охлаждают и отстаивают в течение 12 часов при температуре 0 °С. Выпавший в осадок представляет собой чешуйки светло-желтого цвета, которые отфильтровывают от экстрагента и высушивают под вакуумом. Данный способ обеспечивает получение большого комплекса биологически активных веществ из вегетативной части тополя.

Костылевым В.П. [19] предложен способ получения биологически активных веществ из растительного или животного сырья и установка для его осуществления. Способ включает в себя измельчение обрабатываемого материала до тонкодисперсного состояния при естественной влажности, обработку сырья в СВЧ-печи, в которой происходит разрыв стенок клеток и капилляров, насыщение сырья парами экстрагента, выделение

экстракта, выпаривание экстрагента. После проведения исследований была разработана установка по получению биологически активных веществ из растительного сырья.

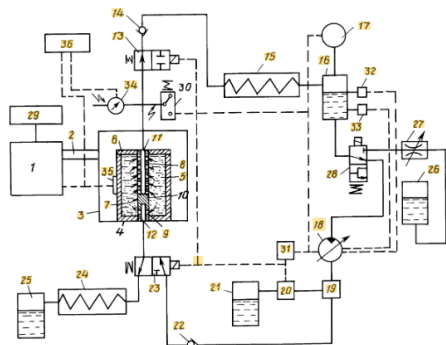


Рис. 3 – Схема установки получения биологически активных веществ из растительного или животного сырья по методу В.П. Костылева

Fig. 3 – Scheme of the installation for the production of biologically active substances from plant or animal raw materials using the method of V.P. Kostylev

Тернинковым И.И. и др. [20], на основании экспериментальных исследований по определению оптимальных рациональных режимных параметров, была разработана технология получения густого экстракта из листьев ивы белой. Оптимальными параметрами являются: двукратная экстракция в течение 12 часов 50% этиловым спиртом в соотношении сырье:экстрагент 1:10. Также в ходе работы было определено содержание фенольных соединений в экстракте. Для этого в мерную колбу, вместимостью 25 мл, помещали 0,1 мл полученного экстракта, туда же заливали 25 мл этилового спирта и 1 мл раствора алюминия хлорида и перемешивали. Спектрофотометром при длине волны 415 нм в кювете с толщиной 10 мм определяли оптическую плотность раствора. Выход готового продукта при этом составил 26,08%, а количественное содержание флавоноидов в экстракте 1,40%.

В работе Степановой Е.В. [21], по полному синтезу природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога салицилоил-салирепина был описан химический синтез природных фенолгликозидов. Методика, иллюстрирует сложный и многократный процесс экстракции и очистки природных фенолгликозидов из растительных источников. Процесс включает измельчение воздушно-сухой коры осины до размеров 5–8 мм, экстракцию 70 % водным раствором этанола при температуре 78 °С в течение 30 минут. После экстракции раствор выпаривали при пониженном давлении и температуре 60 °С, что позволяет избежать разложения термочувствительных веществ. После удаления основного количества этанола полученный остаток суспендировали в 100 мл воды. Затем производили процесс однократного экстрагирования гексаном и этилацетатом. Было получено 2,3 г остатка,

содержащее салицилоил-салицин и салицилоил-салирепин. Методом ВЭЖХ было определено количественное содержание гликозида 6 (салицилоил-салирепина) - $9 \pm 3\%$. Это означает, что среднее содержание данного гликозида в пересчете на воздушно-сухую кору составляет около 0,41%.

Фаустовой Н. М. [22] было проведено исследование химического состава коры и луба осины в аппарате Сокслета был описан процесс экстракции коры и луба осины петролевым и диэтиловым эфиром. Для изучения состава выделенных фракций использовали методы хромато-масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЯМР, пиролизической хромато-масс-спектрометрии. Исследование позволило получить подробную картину экстрагируемых соединений, включая находку новых для осины типов флавоноидов, таких как изофлавоны.

В своей работе [23] Петрук А. А. изучал сезонную динамику изменения содержания флавоноидов и дубильных веществ у *Salix alba*, *S. alba* var. *vitellina* и *S. alba* × *S. blanda*. Для экстракции использовали измельченное до 1 мм воздушно-сухое сырье весом 5 г и 70 %-ый этиловый спирт. Полноту процесса экстракции контролировали реакцией с 5 %-м раствором NaOH. В полученный экстракт объемом 0,1 мл добавляли 0,2 мл 2 %-го раствора $AlCl_3$ в 96 %-м этиловом спирте и доводили объем до 5 мл этанолом такой же концентрации. Исследование показало, что наибольшее количество флавоноидов и дубильных веществ находится в листьях изученных растений, среди них по сумме флавоноидов выделяется *S. alba* var. *vitellina* – 4,60 %, по содержанию дубильных веществ – *S. alba* × *S. blanda* – 4,57 %. Максимумы содержания флавоноидов и дубильных веществ в соцветиях приходятся на период полного цветения, в листьях – в период их активного роста, а также в конце вегетационного периода, перед началом листопада.

В работе Мартынова А. М. [24] описаны исследования по определению фенольных соединений и элементного состава коры осины обыкновенной. В качестве стандартных образцов использовали серии 0,05 % растворов сравнения флавоноидов, фенолкарбоновых кислот и кумаринов в 70 % этиловом спирте. Количественное определение идентифицированных веществ в исследуемом образце проводили по площадям пиков методом внутренней нормализации. В результате исследования были обнаружены следующие фенольные соединения: гликозид – салицин 21,02 % содержания в смеси, флавоноиды – рутин – 6,57 %, гесперидин – 4,15 %, гиперозид – 6,64 %, лютеолин-7-гликозид – 1,86 %, дигидрокверцетин – 3,21 %, кверцетин – 4,42 %.

В работе Конюхова О. М. [25] представлены результаты исследований зависимости содержания салицина в коре ивы остролистной и ивы пурпурной от места произрастания и концентрации экстрагента. В качестве исходного сырья использовались образцы коры ивы остролистной и ивы пурпурной, произрастающих на территории Республики Марий

Эл. Содержание общего салицина определялось методом ВЭЖХ на хроматографе PerkinElmer Series 200 с бинарным насосом и спектрофотометрическим детектором. В результате экспериментов было выявлено, что на содержание салицина в экстрактах влияет вид ивы, место произрастания растения и концентрация экстрагента. Использование 10 % раствора этанола оказалось более эффективно для ивы пурпурной, максимальное общее содержание салицина в которой составило – 42,5 %, а 70 % раствора этанола для ивы остролистной максимальное общее содержание салицина в которой составило – 40,5 %.

В работе Куркина В. А. [26] по исследованию антиоксидантной активности флавоноидов описывался метод исчерпывающего экстрагирования воздушно-сухого растительного сырья 70 % этиловым спиртом. Контроль разделения флавоноидов осуществляли с помощью ТСХ анализа на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ» в системах хлороформ – этанол (9:1), хлороформ – метанол – вода (26:14:3), а также *n*-бутанол-ледяная уксусная кислота-вода (4:1:2). В результате исследований было определено, что многие флавоноиды, такие как рутин, гиперозид и т. д., обладают высокой антиоксидантной активностью. Определено, что наиболее вероятное проявление антиоксидантной активности ($P_a > P_i$) возможно в случае флавоноловых гликозидов - рутина и гиперозида, достаточно велика вероятность проявления антиоксидантной активности кверцетина ($0.681 > 0.005$) и бисапигенина ($0.665 > 0.005$).

Исследователями [27] были изучены процессы экстракции нескольких генотипов осины обыкновенной (*P. tremula*). Анализ полученных экстрактов проводили методом ВЭЖХ с использованием системы Acquity. В результате были обнаружены девять фенольных гликозидов в экстрактах листьев осины европейской (*P. tremula*). Салицин, саликортин, тремулоидин и тремулацин присутствовали во всех протестированных генотипах, что согласуется с работой авторов [139, 140]. Салицилоил-салицин также был обнаружен в большинстве экстрактов. Кроме того, некоторые генотипы содержали значительные количества 2'-О-ацетил-салицина, 2'-О-ацетил-саликортина, 2'-О-циннамоил-саликортина которые ранее не описывались

Также авторами [28] было изучено влияние различных методов предварительной обработки исходного сырья на содержание фенольных соединений в коре и листьях ивы. Фенольные соединения выделяли экстрагированием при комнатной температуре, очищали и анализировали с помощью капиллярной газовой хроматографии высокого разрешения. В результате исследований, было выявлено, что ни сушка в печи при низкой температуре, ни сушка свежих листьев в помещении, ни сушка коры в печи не вызывали качественных изменений в составе гликозидов. Однако, авторами Ричардом Л. Линдротом и Патриком А. Косс [29], были исследованы образцы на уровне саликортина и тремулацина (фенольных гликозидов),

конденсированных танинов, азота, растворимого белка, сахаров и крахмала в зависимости от предварительной сушки исходного сырья. В результате была предложена предварительная вакуумная сушка сырья как наиболее щадящий вариант для высокого сохранения фенольных соединений.

Также существует ряд работ, направленных на изучение самого процесса экстракции БАВ из растительного сырья и получения математических моделей процесса. Так, например, Е.В. Матвеев и др. [30] в своей работе описали полученную ими математическая модель процесса экстракции древесной зелени *Juniperus Sibirica* Burghd водным раствором этилового спирта, с целью разработки оптимальных условий получения экстрактов и обеспечения наибольшего выхода экстрактивных веществ из древесной зелени. В результате проведенных исследований было определено максимальное количество извлеченных экстрактивных веществ, которое составило 7 % от а.с.с. и коэффициенты диффузии в зависимости от концентрации растворителя, который варьировался от 2×10^{-10} м²/с до 1×10^{-9} м²/с.

В работе [31] представлен способ определения коэффициента диффузии жидкости в материалах, имеющих капиллярно-пористую структуру. Способ заключается в том, что коэффициент диффузии является параметром-аналогом коэффициента температуропроводности. Также в работе представлены формулы определения коэффициента формы тела и самого коэффициента диффузии. Относительная погрешность определения коэффициента диффузии составляет ± 5 %.

Gertrud E. Morlock [32] был проведен анализ экстрактов почек *Salicaceae* с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии с разделением на биохимические, микробиологические и химические соединения. Для проведения исследования в ультразвуковую ванну загружали измельченные почки тополя, туда же заливался 30 %- ный раствор этанола при соотношении сырье:экстрагент 1:4. Экстрагировали в течение 45 минут. Смесь сепарировали на экстракт и шрот, из полученного экстракта выпаривали экстрагент до образования сухого остатка. Полученный сухой остаток растворяли в метаноле до получения концентрации 10 мг/мл. Для изучения их фенольных профилей полученные образцы экстрактов почек из тополя черного (*P. nigra* L.) сравнивали с полярными экстрактами почек из белого тополя (*P. alba* L.) и белой ивы (*S. alba* L.) с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии. Также были проведены микробиологические и биохимические анализы. В почках тополя (*Populus*) были обнаружены, по меньшей мере, три вида антимикробных соединений, а также один фитостероид.

Josip Mastelić [33] были извлечены летучие соединения из *Populus nigra* L. (*Salicaceae*) из высушенных на воздухе листовых почек черного тополя (*Populus nigra* L.) аппаратом Лайкенс-Никерсон и проанализированы с использованием

газовой хроматографии. Сорок восемь компонентов (около 95% от общего количества изолята) были идентифицированы среди летучих веществ почек черного тополя. Сесквитерпеновые спирты β -эвдесмоль и α -эвдесмоль составляли 26,3-28,7% масла. Также были идентифицированы гемитерпены (2,2-7,6%). Монотерпены присутствовали в небольшом проценте (1,6-5,7%). Среди нетерпеновых летучих веществ (9,8–13,5%) были идентифицированы алифатические и ароматические спирты, карбонильные соединения и алифатические кислоты. Свежие почки содержат 0,27%, а высушенные 0,12% эфирного масла. Воздушная сушка умеренно повлияла на качественный и количественный состав летучих веществ.

Jenni Tienaho и др. [34] была проведена экстракция коры 16 клонов ивы (*Salix spp*) горячей водой в мягких условиях. Анализы биоактивности использовались для выявления противовирусной, антибактериальной, противогрибковой, дрожжеукрепляющей и антиоксидантной активности, а также общего содержания фенолов в экстрактах. Наблюдались различия в антиоксидантных свойствах экстрактов коры 16 клонов *Salix spp*. Была обнаружена высокая противовирусная активность в отношении энтеровируса коксаки А9. Все виды также проявляли антибактериальную активность в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки.

Авторами Jürgenliemk, Petereit, F., Nahrstedt, A. [35] были получены водно-этанольные экстракты из коры *Salix purpurea* L. Количественные и качественные анализы были проведены методами ЯМР - спектроскопии. Полученные данные указывают на среднюю степень олигомеризации 4-5 флаван-3-ольных звеньев с дигидроксилированными В-кольцами и преобладание 2,3-цис-стереохимии.

Авторами Freischmidt, A.; Untergehrer, M.; Ziegler, J.; Knuth, S.; Okpanyi, S.; Müller, J.; Kelber, O.; Weiser, D.; Jürgenliemk, G. [36] был разработан эффективный метод количественного анализа, определения большого количества флавановых и халконовых гликозидов в иве пурпурной (*Salix purpurea*) и других видах ивы (*Salix*). Разработанный метод применим для определения содержания флавановых и халконовых гликозидов в коре ивы и соответствующих препаратах.

Piotr Kuś и др. [37] провели исследование с применением сверхкритического CO₂ экстракции почек черного тополя (*Populus nigra* L.) с оптимизацией параметров экстракции (давления и температуры) методом поверхностного отклика, направленным на максимальный выход экстрактов с содержанием фенолов. Давление и температура показали существенное влияние на выход экстракта (0,38–10,28 г/100 г), содержание фенолов (21,62–31,09 мг/мг), содержание железа (0,30–0,48 моль/мг). На количество р-кумаровой кислоты (0,33–1,52 мкг/мг) существенно влияло только рабочее давление. Оптимизированные параметры экстракции (30 МПа и 60 °C) позволяют получать более высокий

выход и экстракты, обогащенные биоактивными фенольными соединениями.

Авторами Juliana F. Soares, Giovani L. Zabot, Marcus V. Tres и др. [38] представлены данные выхода экстрактов, полученных из семян тополя черного (*Populus nigra* L.) методом сверхкритической флюидной экстракции. В работе представлены кинетические кривые зависимости выхода флавоноидов, состав экстрактов по жирным кислотам от температуры (40, 60 и 80 °C) и давления (15, 20 и 25 МПа). Температура экстракции 80 °C и давление 25 МПа обеспечивает наибольший выход экстрактов 7,7 г сухого экстракта/100 г сушеных семян тополя черного и наибольшее содержание полиненасыщенных жирных кислот в экстракте (65,1%). Экстракт содержит в себе 28,3% линолевой кислоты, 18,0% гамма-линоленовой кислоты и 10,9% дигомогамма-линоленовой кислоты. Также после подбора кинетических параметров кривых экстракции были определены скорости экстракции и массовое соотношение сырья к экстрагенту.

Исследователями Stéphanie Dudonné и др. [39] представлена характеристика антиоксидантных свойств водного экстракта почек тополя (*Populus nigra*). Проидентифицированными фенольными соединениями были фенольные кислоты и флавоноидные агликоны. Фенольные соединения были исследованы на индивидуальную антиоксидантную активность (ORAC) для определения основных факторов, влияющих на общую антиоксидантную активность экстракта. Благодаря их высокой антиоксидантной активности кофейная и р-кумаровая кислоты были идентифицированы как основные антиоксидантные компоненты. Составляя всего 3,5% от его сухого веса, эти соединения вместе составляют около 50% от общей антиоксидантной активности экстракта. Антиоксидантные свойства экстракта почек тополя и идентифицированных фенольных соединений также исследовали с помощью анализа клеточной антиоксидантной активности (CAA), который слабо коррелировал с анализом ORAC. Транскрипционный эффект экстракта почек тополя на старение кожи оценивали с использованием макрочипа ДНК, специально разработанного для исследования маркеров старения кожи. Среди обнаруженных генов экстракт почек тополя в значительной степени регулирует гены, участвующие в антиоксидантной защите, воспалительной реакции и обновлении клеток. Совокупные антиоксидантные свойства и транскрипционный эффект этого экстракта предполагают потенциальные антивозрастные свойства, которые могут быть использованы в косметических и нутрицевтических препаратах.

Igor Jerković, Marina Rajić, Krnoslav Aladić, Mate Bilić, Senka Vidović [40] была проведена сверхкритическая флюидная экстракция, проведены исследования влияния давления, температуры и предварительного замачивания в воде плодов прутняка обыкновенного (*Vitex agnus-castus* L.) на выход экстрактивных веществ и эфирных масел.

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили при различных давлениях (8,4–36,6 МПа) и температурах (35,8–64,1 °С). Эфирное масло получали методом гидродистилляции. Экстракты и масло анализировали с помощью хроматографа.

Применяемые условия экстракции и предварительное замачивание водой заметно повлияли на выход (1,13–9,75%) масляных экстрактов и экстрактов, полученных сверхкритической флюидной экстракцией.

Заключение

Ивовые деревья семейства *Salicaceae* относятся к породам, в состав которых входит большое количество ценных веществ, таких как кверцетин, салицин, гликозидированных флаванонов нарингенин, эриодиктиол и халкон-халконарингенин, которые нашли широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, сельскохозяйственной и других областях промышленности.

Анализ научных работ, посвященных вопросам разработки способов и технологий извлечения фенольных соединений из деревьев семейства *Salicaceae*, показывает актуальность данного научного направления. Установлено, что высокая стоимость извлекаемых из лиственницы компонентов, объясняется отсутствием высокопроизводительных установок. Снижение себестоимости процесса извлечения компонентов может быть достигнуто при создании непрерывнодействующей установки. Организация непрерывного процесса переработки деревьев семейства *Salicaceae* также будет способствовать повышению качества извлекаемых компонентов.

Литература

- Б. М. Зузук, Р. В. Кузик, А. Т. Недоступ, Провизор, **15**, **16**, 17, 16-18; 27-29; 31-36 (2005).
- О. Э. Оразов. Автореф. дис. канд. биол. наук, Институт биологии, Уфа, 1998. 20 с.
- Т. М. Дементьева, Н. Ю. Якушева, Е. В. Компанцева, Дальневосточный медицинский журнал, 97-100 (2018).
- С. Миксон, В. И. Рошин, V. Martti, Актуальные проблемы лесного комплекса, **56**, 125-129 (2020).
- О. П. Певнев, А. А. Щеголев, Леса России и хозяйство в них, **2**, 53, 59-61 (2015).
- И. Н. Зубов, С. Б. Селянина, Н. А. Кутакова, Н. В. Селиванова, Химия растительного сырья, **2**, 145-151 (2019).
- М. Д. Кошелев, В. И. Рошин, Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы IV научно-технической конференции (Санкт-Петербург, Россия, Май 22-25, 2019).
- А. Блажей, Л. Шутый, Фенольные соединения растительного происхождения, Мир, Москва, 1977, 240 с.
- Патент РФ 2691479 (2019).
- В. А. Куркин, В. В. Поройков, Современные проблемы науки и образования, **2**, 517 (2015).
- Авторское свидетельство СССР 986380 (1983).
- А. В. Сафина, Г. Р. Арсланова, Н. Ф. Тимербаев, Д. Ф. Зиятдинов, Деревообрабатывающая промышленность, **4**, 46-49 (2016).
- Е. В. Ломако, Н. А. Кузьмичева, Вестник фармации, **3**, 42-49 (2014).
- Дементьева, Т. М. кан. фарм. наук, Волгоградский гос. мед. Университет, Пятигорск 2016. 154 с.
- Патент РФ 2404238 (2010).
- И. Ю. Лобанова, В. Ф. Турецкова, Я. Ф. Зверев, О. С. Талалаева, Фундаментальные исследования, **9**, 2, 308-312 (2012).
- Патент РФ 2655343 (2018).
- Патент РФ 2322501 (2008).
- Патент РФ 2029559 (1995).
- И. И. Тернинко, З. Б. Сакипова, Л. Н. Вестник КазНМУ, **5**, 11, 162-165 (2014).
- Е. В. Степанова, автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, Томск, 2014, 23 с.
- Н. М. Фаустова, автореф. дис.... канд. хим. наук: 05.21.03, Санкт-Петербург, 2005, 30 с.
- А. А. Петрук, Растительный мир Азиатской России, **1**, 72-76 (2012).
- А. М. Мартынов, Е. В. Чупарина, Сиб. мед. Журн, **2**, 118-120 (2015).
- О. М. Конюхова, М. А. Бахтин, А. В. Канарский, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 130-132 (2016).
- В. А. Куркин, Актуальные проблемы экологии человека: тезисы докл. VIII Всерос. конф. (2002) 55 с.
- В. И. Ягодин. Л.: ЛГУ, (1981), 244 с.
- B. Meier, R. Julkunen-Tiitto, J. Tahvanainen, O. Sticher, Journal of Chromatography A., **442**, 175-186 (1988).
- R. L. Lindroth, P. A. Koss // J Chem Ecol, **22**, 765-771. (1996).
- Е. В. Матвеев, Н. А. Величко, С. В. Ушанов, Е.Н. Аёшина // Материалы международной заочной научной конференции «Проблемы современной аграрной науки». – Красноярск, 169-174, (2015).
- Патент РФ 2649082 (2018).
- Gertrud E. Morlock, Journal of Chromatography A, **1490**, 201-211. (2017) doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.019.
- Josip Mastelić, Volatile compounds from leaf-buds of Populus nigra L. (Salicaceae), Phytochemistry, **1**, 63, 109-113 (2003).
- Jenni Tienaho, Dhanik Reshamwala, Tytti Sarjala, Petri Kilpeläinen, Jaana Liimatainen, Jinze Dou, Anneli Viherä-Aarnio, Riikka Linnakoski, Varpu Marjomäki, Tuula Jyske, Front. Bioeng. Biotechnol, **9** (2021) doi.org/10.3389/fbioe.2021.797939.
- Jürgenliemk, Petereit, F., Nahrstedt, A., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences., **3**, 62, 231-234 (2007) doi.org/10.1691/ph.2007.3.6577.
- Freischmidt, A. Untergehrer, M. Ziegler, J. Knuth, S. Okpanyi, S. Müller, J. Kelber, O. Weiser, D. Jürgenliemk, G., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences, **9**, 70, 565-568 (2015) doi.org/10.1691/ph.2015.5555.
- Piotr Kuś, Igor Jerković, Martina Jakovljević, Stela Jokić, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **152**, 128-136 (2018) doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.046.
- Juliana F. Soares, Giovani L. Zabet, Marcus V. Tres, Felipe C. Lunelli, Vera M. Rodrigues, Maria T. Friedrichc, Carlos A. Pazinato, Denise Bilibio, Marcio A. Mazutti, Naira Carniel, Wagner L. Priamo, The Journal of Supercritical Fluids, **117**, 270-278 (2016) doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.005.
- Stéphanie Dudonné, Pascal Poupard, Philippe Coutière, Marion Woillez, Tristan Richard, Jean-Michel Mérillon, Xavier Vitrac, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **59**, 4527-36 (2011).
- Igor Jerković, Marina Rajić, Krunoslav Aladić, Mate Bilić, Senka Vidović, The Journal of Supercritical Fluids, **123**, 50-57 (2017).
-

References

1. B. M. Zuzuk, R. V. Kutsik, A. T. Nedostup, Provisor, **15**, **16**, **17**, 16-18; 27-29; 31-36 (2005).
2. O. E. Orazov. Avtoref. dis. kand. biol. nauk, Institute of Biology, Ufa, 1998. 20 p.
3. T. M. Dementieva, N. Y. Yakusheva, E. V. Kompantseva, Far Eastern Medical Journal, 97-100 (2018).
4. S. Mixon, V. I. Roshchin, V. Martti, Actual problems of forest complex, **56**, 125-129 (2020).
5. O. P. Pevnev, A. A. Shchegolev, Russian forests and management in them, **2**, 53, 59-61 (2015).
6. I. N. Zubov, S. B. Selyanina, N. A. Kutakova, N. V. Selivanova, Chemistry of plant raw materials, **2**, 145-151 (2019).
7. M. D. Koshelev, V. I. Roshchin, Forests of Russia: politics, industry, science, education. Proceedings of the IV scientific and technical conference (St. Petersburg, Russia, May 22-25, 2019).
8. A. Blazhey, L. Shutyi, Phenolic compounds of plant origin, Mir, Moscow, 1977, 240 p.
9. Russian Federation patent 2691479 (2019).
10. V. A. Kurkin, V. V. Poroykov, Sovremennye Problems of Science and Education, **2**, 517 (2015).
11. Copyright certificate of the USSR 986380 (1983).
12. A. V. Safina, G. R. Arslanova, N. F. Timerbaev, D. F. Ziatdinov, Woodworking Industry, **4**, 46-49 (2016).
13. E. V. Lomako, N. A. Kuzmicheva, Vestnik pharmacii, **3**, 42-49 (2014).
14. Dementieva, T. M. Candidate of Pharmacy, Volgograd State Med. University, Pyatigorsk 2016. 154 p.
15. Patent of the Russian Federation 2404238 (2010).
16. I. Y. Lobanova, V. F. Turetskova, Y. F. Zverev, O. S. Talalaeva, Fundamental Research. **9**, 2, 308-312 (2012).
17. Russian Federation patent 2655343 (2018).
18. Russian Federation patent 2322501 (2008).
19. Russian Federation patent 2029559 (1995).
20. I. I. Terninko, Z. B. Sakipova, L. N. Bulletin of KazNMU, **5**, 11, 162-165 (2014).
21. E. V. Stepanova, autorref. diss. ... candidate of chemical sciences: 02.00.03, Tomsk, 2014, 23 p.
22. H. M. Faustova,; autoref. dis.... candidate of chemical sciences: 05.21.03, St. Petersburg, 2005, 30 p.
23. A. A. Petruk, Plant World of Asian Russia, **1**, 72-76 (2012).
24. A. M. Martynov, E. V. Chuparina, Sib. med. Zhurn, **2**, 118-120 (2015).
25. O. M. Konyukhova, M. A. Bakhtin, A. V. Kanarsky, Herald of Technological University, **16**, 130-132 (2016).
26. V. A. Kurkin, Actual problems of human ecology: abstracts of the VIII All-Russian Conf, (2002) 55 p.
27. V. I. Yagodin. L.: LSU, (1981), 244 p.
28. B. Meier, R. Julkunen-Tiitto, J. Tahvanainen, O. Sticher, Journal of Chromatography A., **442**, 175-186 (1988).
29. R. L. Lindroth, P. A. Koss, // J Chem Ecol, **22**, 765-771. (1996).
30. E. V. Matveenko, N. A. Velichko, S. V. Ushanov, E. N. Ayoshina // Proceedings of the international extramural scientific conference 'Problems of Modern Agrarian Science'. - Krasnoyarsk, 169-174, (2015).
31. Patent of the Russian Federation 2649082 (2018)
32. Gertrud E. Morlock, Journal of Chromatography A, **1490**, 201-211. (2017) doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.019
33. Josip Mastelić, Volatile compounds from leaf-buds of Populus nigra L. (Salicaceae), Phytochemistry, **1**, 63, 109-113 (2003).
34. Jenni Tienaho, Dhanik Reshamwala, Tytti Sarjala, Petri Kilpeläinen, Jaana Liimatainen, Jinze Dou, Anneli Viherä-Aarnio, Riikka Linnakoski, Varpu Marjomäki, Tuula Jyske, Front. Bioeng. Biotechnol, **9** (2021) doi.org/10.3389/fbioe.2021.797939.
35. Jürgenliemk, Petereit, F., Nahrstedt, A., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences., **3**, 62, 231-234 (2007) doi.org/10.1691/ph.2007.3.6577.
36. Freischmidt, A. Untergehrer, M. Ziegler, J. Knuth, S. Okpanyi, S. Müller, J. Kelber, O. Weiser, D. Jürgenliemk, G., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences, **9**, 70, 565-568 (2015) doi.org/10.1691/ph.2015.5555.
37. Piotr Kuś, Igor Jerković, Martina Jakovljević, Stela Jokić, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **152**, 128-136 (2018) doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.046.
38. Juliana F. Soares, Giovani L. Zabot, Marcus V. Tres, Felipe C. Lunelli, Vera M. Rodrigues, Maria T. Friedrichc, Carlos A. Pazinato, Denise Bilibio, Marcio A. Mazutti, Naira Carniel, Wagner L. Priamo, The Journal of Supercritical Fluids, **117**, 270-278 (2016) doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.005.
39. Stéphanie Dudonné, Pascal Poupard, Philippe Coutière, Marion Woillez, Tristan Richard, Jean-Michel Mérillon, Xavier Vitrac, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **59**, 4527-36 (2011).
40. Igor Jerković, Marina Rajić, Krunoslav Aladić, Mate Bilić, Senka Vidović, The Journal of Supercritical Fluids, **123**, 50-57 (2017).

© **К. В. Валеев** – доцент кафедры переработки древесных материалов (ПДМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kirval116@mail.ru; **Д. А. Ахметов** – доцент кафедры ПДМ, КНИТУ, pdm_d@list.ru; **Р. Г. Сафин** – профессор кафедры ПДМ, КНИТУ, safin@kstu.ru.

© **K. V. Valeev** – Associate Professor of the department of Wood Materials Processing (WMP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kirval116@mail.ru; **D. A. Akhmetova** – Associate Professor of the WMP department, KNRTU, pdm_d@list.ru; **R. G. Safin** – Professor of the WMP department, KNRTU, safin@kstu.ru.