

Содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов, образующихся при длительном хранении, с учётом вертикального градиента

© 2022. К. Г. Уфимцев, к. б. н., н. с.,
И. В. Бешлей, к. б. н., н. с., Т. И. Ширшова, к. х. н., в. н. с.,
Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: shirshova@ib.komisc.ru

Определено содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов из короотвала ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенного в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара. Отбор образцов осуществляли с разной глубины отвала кородревесных отходов, мощность которых составляет 20 м (скважина 1) и 27 м (скважина 2).

Количественные показатели содержания экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом из кородревесных отходов, в зависимости от глубины залегания лежат в основном в интервале 1,8–2,9% сухого вещества (скважина 1) и 1,4–4,4% (скважина 2). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте после удаления смолистых веществ лежит в интервале 49–64 (скважина 1) и 45–57% сухой массы (скважина 2).

На основании данных тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что в состав фенольной фракции входят от 4 до 8 соединений, из которых одно по хроматографическим и спектральным характеристикам идентифицировано как дигидрокверцетин, считающийся эталонным антиоксидантом, и четыре соединения отнесены к гидроксикоричным и фенолокислотам.

Ключевые слова: кородревесные отходы, этилацетатные, гексановые экстракты, фенольные соединения, кверцетин, дигидрокверцетин, апигенин, галловая кислота, розмариновая кислота.

The content of extractive substances in the products of destruction of bark-woods wastes generated during long-term storage, taking into account the vertical gradient

© 2022. K. G. Ufimtsev ^{ORCID: 0000-0002-8708-4213}
I. V. Beshley ^{ORCID: 0000-0002-9195-332X} T. I. Shirshova ^{ORCID: 0000-0001-8938-612X}
Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: shirshova@ib.komisc.ru

The content of extractive substances in the products of the destruction of bark-wood waste (BWW) from the bark dump of JSC Syktyvkar LDK, located in the microdistrict Lesozavod of the Syktyvkar was determined. The chemical composition of the phenolic complex isolated from ethyl acetate extract after removal of resinous substances when infused with hexane was studied. Using the methods of thin-layer and reverse-phase high-performance liquid chromatography, the change in the content and component composition of phenolic compounds depending on the depth of occurrence was traced.

Samples were taken from different depths of the BWW dumps, the thickness of which is 20 m (borehole 1) and 27 m (borehole 2). Extractive substances were extracted from crushed samples by extraction with ethyl acetate at the boiling point of the solvent for four hours. Resinous substances were isolated from the dry residue obtained after distillation of ethyl acetate by infusion with hexane for three days. Quantitative indicators of the content of extractive substances extracted by ethyl acetate from BWW, depending on the depth of occurrence, lie mainly in the range of 1.8–2.9% of dry matter (borehole 1) and 1.4–4.4% (borehole 2). The content of phenolic compounds in ethyl acetate extract after removal of resinous substances mainly lies in the range of 49–64 (borehole 1) and 45–57% (borehole 2).

The phenolic fraction (6–7 m, dump 2) containing the maximum amount of the substance was separated on a column with silica gel using a mixture of chloroform-acetone as an eluent with an increase in the proportion of the latter (from 0 to 100%).

Based on the data of thin-layer and high-performance liquid chromatography, it was found that the composition of the phenolic fraction includes 4 to 8 compounds, one of which is identified by chromatographic and spectral characteristics as dihydroquercetin, considered as a reference antioxidant, and four compounds are classified as hydroxycinnamic and phenolic acids.

Keywords: bark-wood wastes, ethyl acetate, hexane extracts, phenolic compounds, quercetin, dihydroquercetin, apigenin, gallic acid, rosemarinic acid.

Кородревесные отходы (КДО) современных деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств состоят в основном из коры, опила, кусков древесины разного размера. Точных данных об объёме КДО для России нет, однако по некоторым оценкам они составляют от 35,5 [1] до 105 млн м³, что существенно превышает количество отходов для Канады и лесозаготавливающих стран Европы [2, 3]. По неуточнённым данным в Республике Коми масса КДО достигает 2 млн т в год.

В течение многих лет основная доля предприятий целлюлозно-бумажного комплекса России была ориентирована на выпуск готовой продукции и полуфабрикатов на основе первичного сырья – древесины хвойных и лиственных пород. При подготовке его к переработке образуются большие количества КДО, что создавало и создаёт большую проблему для многих предприятий, занимающихся лесозаготовкой и переработкой древесины. До недавнего времени более половины отходов сжигалось и в значительной мере сжигается до сих пор, часть используется как дешёвый источник энергии на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности или компостируется для применения в сельском хозяйстве [4, 5]. В какой-то степени проблема их утилизации была решена путём образования свалок кородревесных отходов длительного срока хранения (КДОДСХ), возраст которых составляет несколько десятилетий. Со временем возможности утилизации КДО расширились, благодаря разработанным технологическим схемам получения рекультивационных материалов, мелиорантов и органоминеральных удобрений, которые могут использоваться в сельскохозяйственном производстве, при благоустройстве и озеленении различных территорий. К менее распространённым способам можно отнести разрабатываемые в настоящее время методы переработки КДО в структураторы нефтезагрязнённых почв или сорбентов для водных и почвенных экосистем [4]. Фитотоксические исследования КДОДСХ показали их безопасность по санитарно-гигиеническим

показателям в отношении высших растений. Установлено наличие биогенных элементов – азота, фосфора, калия, необходимых для роста и развития растений, и наличие тяжёлых металлов в количествах, не превышающих нормативные значения для почв сельскохозяйственного назначения, подтверждено отсутствие угнетения роста и размножения высших растений при выращивании их на почвенных смесях, содержащих КДОДСХ [3–5].

Со временем на поверхности отвалов разрастается древесно-кустарничковая растительность, способствующая трансформации верхних слоёв КДО и их последовательному преобразованию в почвогрунты. Активизации процессов трансформации способствуют почвенные беспозвоночные, заселяющие поверхностные субстраты. Их присутствие в исследованных субстратах, включая находки новых для Европейского Северо-Востока России видов, свидетельствует о сравнительно благоприятной среде для жизнедеятельности почвенной биоты. Кроме того, в них продолжают микробиологические процессы разложения, результатом которых является биотрансформация КДО с образованием органических поллютантов – фенолов, углеводов и полициклических ароматических углеводов [6].

Фенольные соединения представляют один из важных объектов исследования как с экологической точки зрения, так и с точки зрения использования их в качестве биологически активных препаратов.

Исследования химического состава полифенольного комплекса некоторых видов пихты (*Abies*), ели (*Picea*), сосны (*Pinus*) и лиственницы (*Larix*) [8–11] показали, что он является сложной смесью фенольных соединений, включающих флавоноиды, привлекающие всё возрастающий интерес из-за необычайно широкого спектра биологической активности. Было выявлено, что полифенольный комплекс коры лиственницы обладает капилляроукрепляющей активностью, превосходящей активность дигидрокверцетина (ДГК), отнесённого

к эталонным антиоксидантам, в 1,2–1,4 раза превосходит его по гепатопротекторному действию, при этом его антихолестазные свойства выражены в среднем в 2 раза сильнее [12–17].

Как было установлено, основными флавоноидными соединениями, продуцируемыми растениями р. *Larix*, являются ДГК и дигидрокемпферол (ДКМ), совместное присутствие которых в древесине лиственницы считают хемотаксономическим признаком этого рода [18].

В настоящее время всё большую актуальность приобретают исследования, связанные с интенсификацией процессов выделения ценных экстрактивных веществ из КДО и с комплексной переработкой их с целью получения биологически активных веществ, дубильных, красящих и прочих ценных продуктов с высокой добавленной стоимостью. В связи с этим целью наших исследований является изучение содержания и компонентного состава экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов, образующихся при длительном хранении на короотвале ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенном в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара, и возможности их использования в народном хозяйстве или медицине.

Объекты и методы исследования

Отбор образцов с отвала КДО (отвал – участок складирования отходов лесопильного производства) по градиенту высоты полигона проводили методом бурения двух скважин, представляющих выработки круглого сечения, вертикально пробурённые с поверхности отвала на глубину 20 м (скважина 1) и 27 м (скважина 2). Было отобрано 16 проб из скважины 1 и 13 проб – из скважины 2. Пробы сушили и измельчали. Экстрактивные вещества (ЭВ) извлекали из образцов КДО экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч при соотношении твёрдого вещества и экстрагента 1 : 10. Проводили два параллельных опыта. Расхождение результатов параллельных измерений не превышало 0,03–0,23%. Экстракты концентрировали на роторном испарителе ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили в вакууме. Смолистые вещества извлекали из полученных сухих ЭВ методом настаивания с гексаном в течение 3 сут при соотношении твёрдого вещества и экстрагента 1 : 100.

Сухие этилацетатные экстракты, предварительно обработанные гексаном, содержат фенольную фракцию (ФФ). Фенольную фракцию с наиболее высоким содержанием веще-

ства (скв. 2, глубина 4–6 м) фракционировали на колонке с силикагелем с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). Полученные фракции анализировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Sorbfil» (Россия) и «KIESELGEL 60» фирмы «Merck» (Darmstadt, Germany) размером 10 × 10 см в системе растворителей этилацетат-толуол-муравьиная кислота-вода 30 : 10 : 5 : 1. Проявитель – 10%-ный раствор фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) в 95%-ном этиловом спирте. В качестве растворов сравнения использовали стандартные образцы рутина, кверцетина, дигидрокверцетина, апигенина, галловой и розмариновой кислот.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) осуществляли в градиентном режиме на хроматографе «Smartline» (Knauer, Германия), снабжённом аналитической колонкой Kromasil 100-5C 18, 4 × 250 мм, петлёй дозирования 20 мкл и детектором «Smartline 2600» на диодной матрице. Детекцию изучаемых компонентов проводили при длине волны 254 нм. В качестве подвижной фазы использовали 0,1% водный раствор муравьиной кислоты (система А) и ацетонитрил (система В) в различных соотношениях. Состав элюента менялся по следующей программе: от 0 до 7 мин соотношение А : В = 95 : 5, от 7 до 27 мин линейный переход к составу А : В = 70 : 30, от 27 до 50 мин в соотношении А : В = 70 : 30. Скорость элюирования – 0,7 мл/мин, температура колонки – 25 °С. Образцы перед анализом очищали методом твёрдофазной экстракции на патронах ДИАПАК С16.

Результаты и обсуждение

Свалка КДО в микрорайоне Лесозавод в г. Сыктывкаре существует с 1926 г. Наиболее активный период накопления отходов приходится на 1950–2010 гг. Полигон представляет собой отвал КДОДСХ площадью до 11 га, высотой от 17 до 27 м, объёмом до 1120 тыс. м³. Учёными Института биологии Коми НЦ УрО РАН установлено, что верхний слой КДО представляет собой хорошо разложившийся материал с коэффициентом гумусонакопления 0,61 и высокими агрохимическими характеристиками. Такой субстрат после измельчения может использоваться в сельском хозяйстве в качестве почвосмеси. При внесении в такую смесь целевых микроорганизмов, например, продуцента гидролитических ферментов

и антагониста микробиоты *Bacillus subtilis* может быть получен агробиопродукт [19].

Согласно данным исследований, проведённых сотрудниками Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в 2019–2020 г., содержание фенола в толще короотвала ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенного в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара, варьирует в широких пределах – от 2,5 до 9,2 мг/кг, в среднем составляя $5,1 \pm 1,9$ мг/кг, что соответствует среднему уровню загрязнения почв [7].

Одной из задач наших исследований было установление компонентного состава ФФ, выделение и идентификация индивидуальных соединений флавоноидной группы с целью возможного применения их в качестве полезных субстанций для применения в народном хозяйстве. Исследуемые пробы, в зависимости от глубины залегания, представляли собой слабо- и неразложенные опилки и субстраты коричневого цвета с уменьшающимся количеством опилок различной степени разложённости и влажности.

Скважина 1. Общая масса использованных для эксперимента сухих измельчённых КДО составила 810,2 г. Из неё было выделено 16,91 г (2,1%) ЭВ. Масса полученной ФФ – 8,91 г (1,1%). Количественные показатели содержания ЭВ, извлекаемых этилацетатом

из КДО, в зависимости от глубины залегания лежат в интервале 1,8–2,9% сухого вещества, за исключением проб из верхнего (до 1 м) и нижнего (17–20 м) слоёв (рис. 1). Максимальное содержание ЭВ (2,9%) было получено из пробы, отобранной с глубины 6,0–7,0 м, минимальное – из проб с поверхности отвала, представляющей слабо-разложенные опилки, и с глубины 17–20 м, представляющей суглинок. Содержание ФФ в ЭВ в основном лежит в интервале 50–65% (рис. 1). Закономерностей в изменении содержания ЭВ по глубине залегания не обнаружено.

Скважина 2. Для эксперимента было использовано 575 г сухих измельчённых КДО. Общая масса ЭВ составила 13,75 г (2,4%). Масса полученной ФФ – 6,74 г (1,2%). Количественные показатели содержания ЭВ, извлекаемых этилацетатом из КДО, в зависимости от глубины залегания лежат в интервале 1,4–4,4% сухого вещества, за исключением проб из верхнего (до 5 м) и нижнего (на глубине 27 м) слоёв (рис. 2). Максимальное содержание ЭВ (4,4%) было получено из пробы, отобранной с глубины 4,0–6,0 м, минимальное – из проб, отобранных с глубины 0–1,5 м (0,76%) и 27 м (0,28%). Наблюдается повышение содержания ЭВ в пробах, отобранных с глубины 4–6 м, затем

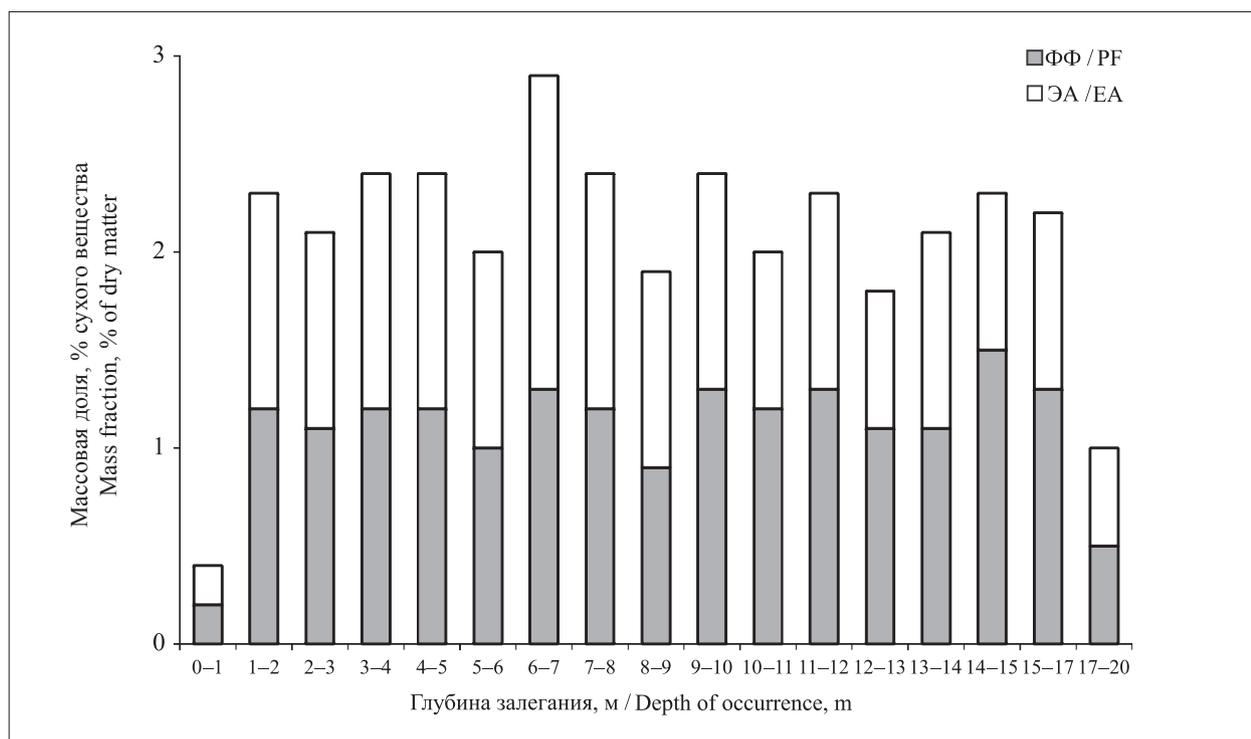


Рис. 1. Содержание экстрактивных веществ в образцах КДО по вертикальному градиенту (скважина 1): ФФ – фенольная фракция этилацетатного экстракта; ЭА – этилацетатный экстракт из КДО
Fig. 1. The content of extractive substances in BWW samples by vertical gradient (borehole 1): PF – phenolic fraction of ethyl acetate extract; EA – ethyl acetate extract from BWW

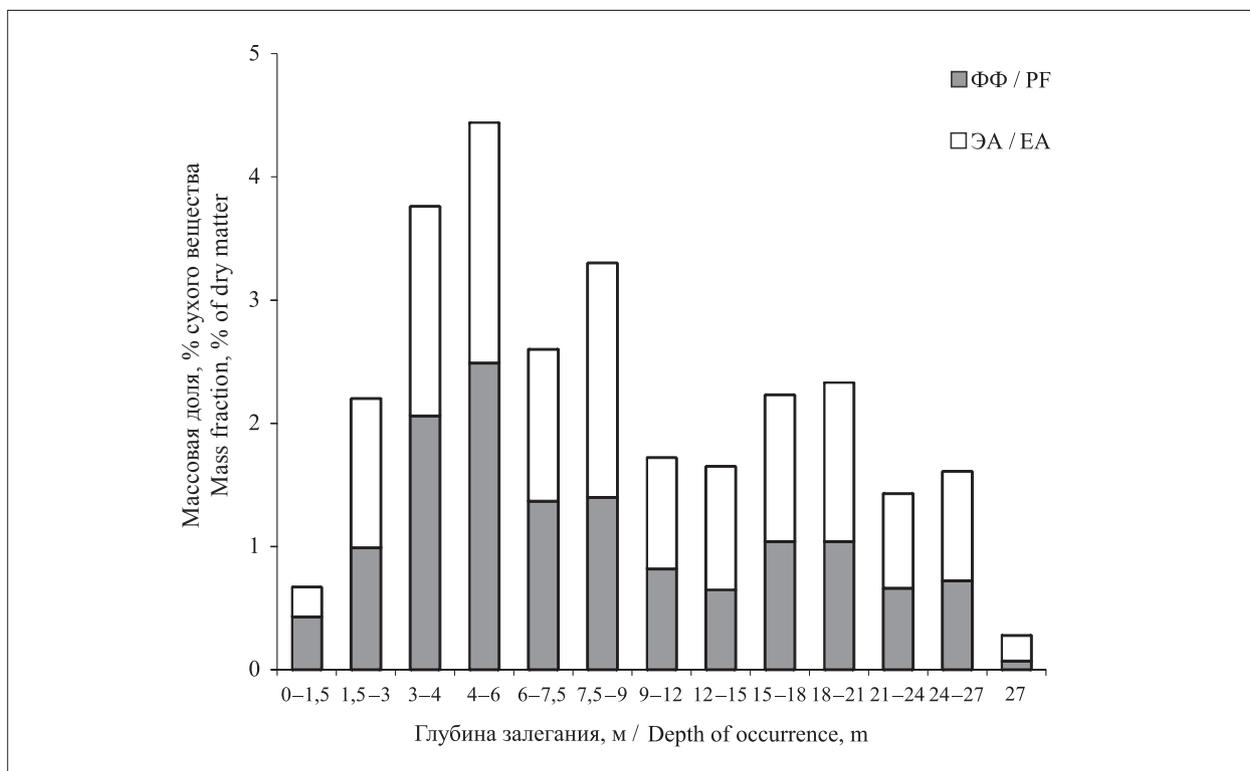


Рис. 2. Содержание экстрактивных веществ в образцах КДО по высотному градиенту (скважина 2): ФФ – фенольная фракция этилацетатного экстракта; ЭА – этилацетатный экстракт из КДО
Fig. 2. The content of extractive substances in BWW samples by vertical gradient (borehole 2): PF – phenolic fraction of ethyl acetate extract; EA – ethyl acetate extract from BWW

убывание, в котором закономерностей не обнаружено. Содержание ФФ в этилацетатном экстракте в основном лежит в интервале 45–57% (рис. 2). При сравнении данных рисунков 1 и 2 видна разница в распределении ЭВ по высотному градиенту, однако закономерностей в изменении их содержания не обнаружено.

Было получено 16 этилацетатных экстрактов из КДО из скважины 1 и 13 – из скважины 2. ТСХ-анализ показал идентичность компонентного состава всех полученных ЭВ. В качестве стандартов были взяты галловая и розмариновая кислоты, кверцетин, дигидрокверцетин, апигенин, рутин. В УФ-свете зоны адсорбции имели фиолетовую и синефиолетовую флюоресценцию.

ТСХ-анализ трёх фракций, полученных после разделения на хроматографической колонке (табл. 1), показал, что по коэффициентам подвижности (R_f) во всех фракциях наблюдается совпадение с кверцетином, у двух – с дигидрокверцетином. Во фракции 4 содержится вещество, идентичное галловой кислоте, и неидентифицированное соединение А. Кроме того, фракция 2 содержит неидентифицированное соединение В. Галловая кислота, которая согласно литературным данным принадлежит к числу наиболее распространённых

оксикислот [19, 21], совпадает по коэффициенту подвижности с розмариновой кислотой, поэтому присутствие её в КДО требует дополнительного изучения с применением спектральных методов.

Идентичные фракции объединяли, концентрировали и анализировали методом ВЭЖХ (табл. 2).

В фенольных фракциях КДО было обнаружено 8 соединений, в УФ-спектрах которых присутствует полоса поглощения в области 260–295 нм, характерная для фенольных соединений. По литературным данным интенсивная полоса поглощения при 200–240 нм указывает на присутствие в экстрактах простых фенолов с боковой цепью в пара-положении или с насыщенными паразаместителями. Полоса в коротковолновой части спектра при 254–275 нм и в длинноволновой части при 315–325 нм характерна для фенолокислот. Наличие максимумов поглощения в областях 240–270 и 320–380 нм определяется оптическими свойствами флавоноидов, а максимумы в областях 230–240 и 290–320 нм – гидроксикоричных кислот [20, 21]. Таким образом, по данным ВЭЖХ можно предположить, что соединения 1, 3 и 7 являются фенолокислотами, соединение 4

можно отнести к классу гидроксикоричных кислот. Вещество со временем удерживания $t_R = 26,2$ мин и максимумами поглощения 225 и 285 нм полностью совпадает со значениями для стандартного образца дигидрокверцетина. Соединение 6 по времени удерживания близко к кверцетину, что показывают данные ТСХ, однако отклонения от спектральных параметров стандартного образца требуют дополнительного подтверждения.

Заключение

Исследовано содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов на разной глубине в двух скважинах на коротовале ОАО «Сыктывкарский ЛДК».

Установлено, что в зависимости от глубины залегания масса этилацетатных экс-

трактов из КДО составляет 1,8–2,9% сухого вещества (скважина 1) и 1,4–4,4% (скважина 2). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте лежит в интервале 49–64 (скважина 1) и 45–57% сухой массы экстрактов (скважина 2).

На основании данных ТСХ и ВЭЖХ показано, что в состав фенольной фракции входят от 4 до 8 соединений, из которых четыре относятся к фенолокислотам, а также вещество по хроматографическим и спектральным характеристикам идентифицированное как дигидрокверцетин, являющийся эталонным антиоксидантом. Для идентификации кверцетина, обнаруженного методом ТСХ, требуется дополнительное изучение с применением современных спектральных методов.

Обнаружение в КДО таких сильных антиоксидантов, как дигидрокверцетин и феноло-

Таблица 1 / Table 1

Тонкослойная хроматография фенольной фракции этилацетатного экстракта КДО
Thin-layer chromatography of phenolic fraction of ethyl acetate extract of bark and wood waste

Стандарт Standard	R_f	Исследуемое вещество, R_f The substance under study, R_f		
		фракция 2 fraction 2	фракция 4 fraction 4	фракция 5 fraction 5
Соединение А / Compound A	0,48	–	0,48	–
Рутин / Rutine	0,05	–	–	–
Галловая кислота / Gallic acid Розмариновая кислота / Rosmarinic acid	0,54	–	0,54	–
Дигидрокверцетин / Dihydroquercetin	0,61	–	0,61	0,61
Кверцетин / Quercetin	0,66	0,66	0,66	0,66
Апигенин / Apigenin	0,69	–	–	–
Соединение В / Compound B	0,79	0,79	–	–

Примечания: R_f – коэффициент подвижности; прочерк означает, что компонент не обнаружен; коэффициент подвижности галловой и розмариновой кислот совпадает.

Notes: R_f is the mobility coefficient; a dash means that the component is not detected; the mobility coefficient of gallic and rosmarinic acids is the same.

Таблица 2 / Table 2

Характеристики фенольных соединений, обнаруженных в образцах КДО методом ВЭЖХ
Characteristics of phenolic compounds found in BWW samples by HPLC

Соединение Compound	Время удерживания (t_R), мин Retention time (t_R), min	Спектральные данные (λ_{max}), нм Spectral data (λ_{max}), nm
1	20,0	218, 260, 290
2	20,7	220, 270
3	23,0	230, 280, 315
Дигидрокверцетин Dihydroquercetin	26,2	225, 285
4	27,4	235, 325
5	29,9	225, 280
6 (Предположительно кверцетин) / 6 (Presumably quercetin)	36,7	230, 280
7	45,3	222, 255, 325

кислоты, открывает перспективы разработки субстанций для использования их в медицине, животноводстве и других отраслях народного хозяйства.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания «Научно-обоснованные биотехнологии для улучшения экологической обстановки и здоровья человека на Севере». Регистрационный номер в системе ЕГИСУ 1021051101411-4-1.6.23.

References

1. Mokhirev A.P., Bezrukikh Yu.A., Medvedev S.O. Processing of wood waste from enterprises of the timber industry as a factor in sustainable environmental management // *Inzhenernyy vestnik Dona*. 2015. No. 2. Part 2 [Internet resource] ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011 (Accessed: 10.11.2022).
2. Kurilo O.N., Shirinkina E.S., Vaysman Ya.I. The method of using the resource potential of the bark of a long shelf life // *Transport. Transportnyye sooruzheniya. Ekologiya*. 2014. No. 1. P. 79–87 (in Russian).
3. Kurilo O.N., Shirinkina E.S., Vaysman Ya.I. Reducing the negative impact of the pulp and paper mill's bark dump on the environment by using bark-wood waste of a long shelf life // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2015. V. 19. No. 1. P. 45–49 (in Russian).
4. Vaysman Ya.I., Korotayev V.N., Petrov V.Yu., Rudakova L.V., Kulikova Yu.V., Zhilinskaya Ya.A., Slyusar N.N., Zaytseva T.A., Karelin M.V. Composting of solid organic waste of production and consumption. *Vermicomposting*. Perm: Izdatelstvo Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2010. 557 p. (in Russian).
5. Khurshkaynen T.V., Skripova N.N., Kuchin A.V. Highly efficient technology of complex processing of plant raw materials and production of substances for agriculture // *Theoretical and Applied Ecology*. 2007. No. 1. P. 74–77 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-1-046-49
6. Shibanova G.I., Gromova A.S., Kislitsina L.D., Tyukavkina N.A. Phenolic compounds of the inner and outer bark of *Picea obovata* Ledeb. // *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*. 1977. V. 5. No. 12. P. 153–155 (in Russian).
7. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A. Phenolic acids and their derivatives from the bark of some species of fir, spruce and pine // *Khimiya drevesiny*. 1978. No. 4. P. 99–102 (in Russian).
8. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Ganenko T.V., Tyukavkina N.A. Flavonoids from the bark of some species of fir, spruce and pine // *Khimiya drevesiny*. 1978. No. 4. P. 103–105 (in Russian).
9. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A. Stilbenes from the bark of some species of the family Pinaceae // *Khimiya drevesiny*. 1979. No. 3. P. 103–109 (in Russian).
10. Fedorova T.E., Babkin V.A. Extractive substances of the roots of *Picea obovata* Ledeb. // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2016. No. 4. P. 165–168 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2016041401
11. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Ostroukhova L.A., Fedorov S.V., Onuchina N.A., Babkin V.A. Dihydroquercetin polymer from larch wood // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2001. No. 4. P. 24–24 (in Russian).
12. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. Larch biomass: from chemical composition to innovative products. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 2011. 236 p. (in Russian).
13. Kharchenko Yu.A., Dmitriev V.N. A promising biologically active additive with an antioxidant effect // *Ratsionalnoye pitaniye, pishchevye dobavki i biostimulyatory*. 2016. No. 3. P. 61–65 (in Russian).
14. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Ivanova S.Z., Ivanova N.V., Medvedeva E.N., Malkov Yu.A., Trofimova N.N., Fedorova T.E. Products of deep chemical processing of larch. Production technology and prospects for use // *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva)*. 2004. V. XLVIII. No. 3. P. 62–69 (in Russian).
15. Krutikova E.V., Fomichev Yu.P. Metabolic status of wild minks against the background of the use of a natural antioxidant in the diet // *Agrarnaya Rossiya*. 2015. No. 10. P. 22–26 (in Russian). doi: 10.30906/1999-5636-2015-10-22-26
16. Rasulov M.M., Shchukina O.G., Yushkov G.G. Adaptive responses of the organism of rats to the action of dihydroquercetin // *Development, research and marketing of new pharmaceutical products*. 2011. No. 66. P. 573–577 (in Russian).
17. Babkin V.A. Extractive substances of larch wood: chemical composition, biological activity, prospects for practical use // *Innovatika i ekspertiza*. 2017. No. 2 (20). P. 210–224 (in Russian).
18. Tyukavkina N.A., Lapteva K.I., Medvedeva S.A. Phenolic extractive substances of the genus *Larix* // *Khimiya drevesiny*. 1973. No. 13. P. 3–17 (in Russian).
19. Maksimov A.Yu., Shilova A.V., Demakov V.A., Litasova A.S., Shchetko V.A. Extraction of potassium humate from the material obtained by microbiological processing of bark and wood waste // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2020. V. 10. No. 4. P. 356–369 (in Russian). doi: 10.17072/2223-1838-2020-4-356-369
20. Markaryan A.A., Abramov A.A. Chromatographic study of the phenolic composition of the dry extract “Nefrofit” // *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*. 2003. V. 44. No. 5. P. 356–360 (in Russian).
21. Blazhey L., Shutyy A. Phenolic compounds of plant origin. Moskva: Mir, 1977. 240 p. (in Russian).