

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТАХ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Г.Л. Олиференко¹✉, А.Н. Иванкин¹, А.В. Устюгов²

¹ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), Россия, 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

²ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Россия, 119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78

oliferenko2@inbox.ru

Представлены материалы изучения условий экстракции дубильных веществ (таннинов) из коры хвойных пород древесины — сосны и ели. Установлены оптимальные условия получения водных экстрактов таннинов, которые рекомендуются для использования в качестве ингибиторов коррозии. Показано, что для достижения наибольшей степени извлечения таннинов из коры водой необходимо придерживаться следующих норм: степень измельчения сырья 3...5 мм, температура 90...95 °С, гидромодуль 1:10, продолжительность экстрагирования 60...90 мин. Разработана методика количественного фотометрического определения таннинов в водных экстрактах коры древесины, основанная на измерении оптической плотности окрашенных продуктов взаимодействия таннинов с хлоридом железа (III). Выполнено исследование указанной цветной реакции таннинов с точки зрения возможности ее использования для количественных фотометрических измерений, в частности, определены оптимальные условия проведения реакции для получения устойчивого во времени продукта реакции, выявлена область длин волн максимального поглощения окрашенного соединения (400...440 нм), установлен диапазон концентраций, для которого зависимость оптической плотности от концентрации таннинов носит линейный характер (от 0,02 до 0,4 мг/мл). Предложена методика, не требующая применения малодоступных реактивов и отличающаяся меньшей трудоемкостью по сравнению с известными гравиметрическим и титриметрическим методами определения таннинов.

Ключевые слова: дубильные вещества (таннины), кора древесины, экстракция, количественное определение таннинов

Ссылка для цитирования: Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Устюгов А.В. Количественное определение дубильных веществ в экстрактах коры хвойных пород древесины // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2026. Т. 30. № 1. С. 89–101. DOI: 10.18698/2542-1468-2026-1-89-101

Древесина представляет собой уникальный постоянно возобновляемый источник химического сырья, значение которого в комплексной химической переработке непрерывно возрастает [1, 2].

Экстрактивные методы являются важным направлением переработки биомассы дерева. Они направлены на извлечение из древесины и древесных отходов — коры, хвои и других частей дерева — органических веществ, растворимых в различных растворителях [1, 3, 4]. Экстракция («extractio» — извлечение) — это процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов) [5].

Особо значимым ресурсом, из которого можно получать целевые продукты, является кора древесины [6, 7]. Утилизация коры имеет

большое экологическое и экономическое значение для предприятий химической переработки древесины. Окорка проводится на целлюлозно-бумажных предприятиях в ходе подготовки сырья. Ежегодные ресурсы коры достигают 15...18 млн м³, значительная часть коры не находит сбыта и вывозится из свалки [1, 2].

Экстрактивные вещества коры чрезвычайно разнообразны — это спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, амиды, лактоны, лигнаны, хиноны, производные альфа- и гамма-пирона, воски и жиры, терпены и смоляные кислоты, глюкозиды, флавоноиды, алкалоиды, дубильные вещества, белки и другие органические соединения [6, 8].

Важнейшим компонентом экстрактивных веществ коры являются дубильные вещества (таннины) [8–10]. Таннины — это группа водорастворимых соединений ароматического характера с большим количеством фенольных гидроксильных групп и с молекулярной массой

от 500 до 20 000 дальтон. По общепринятой классификации таннины подразделяют на гидролизуемые и конденсированные [1, 8]. Гидролизуемые таннины представляют собой сложные эфиры моносахаридов, преимущественно глюкозы, и фенолкарбоновых кислот (галловой, дигалловой, эллаговой и др.). Гидролизуемые таннины подразделяют на галлотаннины, которые при гидролизе дают галловую кислоту, и эллаготаннины, дающие при гидролизе кроме галловой эллаговую кислоту или биогенетически родственные ей кислоты [1, 11]. Конденсированные таннины не способны к гидролизу с образованием более простых соединений. К ним относят разнообразные по строению полигидроксифенольные соединения, являющиеся производными флаванолов, флавандиолов-3,4 и гидроксистильбенов [1, 11].

Таннины обладают характерными вяжущими свойствами, способны образовывать прочные связи с белками, превращая сырую кожу животных в дубленую. Сущность процесса дубления заключается в образовании прочных водородных связей между фенольными гидроксильными группами дубильных веществ и молекулами белка коллагена [8]. В результате возникает прочная поперечно-связанная структура — кожа, устойчивая к воздействию тепла, влаги, микроорганизмов, ферментов, т. е. не поддающаяся гниению.

Дубильные вещества применяются также в фармацевтической промышленности для изготовления вяжущих составов, способных осаждать алкалоиды, гликозиды и тяжелые металлы, выполняя функцию противоядий, а также в пищевой промышленности — в производстве чая, виноделии, коньячном производстве и т. д. [8].

Помимо этих известных применений экстракты коры древесины, содержащие таннины, рекомендуются использовать в качестве природных ингибиторов коррозии стали в различных коррозионных средах [12–19]. Считается, что экстракты таннинов образуют защитные пленки на железных и стальных поверхностях и предохраняют металл от коррозии [20].

В качестве объектов исследования обычно используют кору сосны и кору ели, поскольку известно, что по содержанию экстрактивных веществ, растворимых как в воде, так и в органических растворителях, эти хвойные породы значительно превосходят лиственные [6, 8].

В химической технологии переработки древесины используют в основном экстракцию из твердых пористых веществ водой, водными растворами кислот и щелочей (процессы выщелачивания) или органическими растворителями [21].

Экстракция как технологический процесс отличается некоторой сложностью и включает

в себя абсорбцию, диффузию, растворение, десорбцию, в результате чего происходит перенос определенной массы извлекаемого вещества из сырья в раствор. Процесс извлечения из растительного сырья осложняется прежде всего вследствие наличия клеточной оболочки, которая является основным препятствием при проникновении растворителя внутрь клетки и для выхода экстрактивных веществ наружу [22].

В процессе экстракции таннинов из сырья с клеточной структурой можно выделить три стадии [22, 23].

Первая стадия: пропитывание сухого растительного материала экстрагентом, или капиллярная пропитка. Пропитывание происходит путем проникновения экстрагента в сырье и смачивания веществ, находящихся в сырье, за счет капиллярных сил. По каналам, образованным кусочками измельченного растительного материала, по межклеточным ходам и ультрамикропорам экстрагент проникает внутрь клетки, заполняет клеточное пространство и вытесняет воздух, что имеет очень важное значение, поскольку увеличивается площадь контакта с сырьем.

Вторая стадия: растворение компонентов растительной клетки. При проникновении экстрагента в клетку образуется концентрированный раствор растворимых в этом экстрагенте веществ, т. е. первичный сок. Растворение компонентов растительной клетки происходит при проникновении в нее растворителя, который вступает во взаимодействие со всеми компонентами клеточных мембран и клеточного содержимого. В результате такого взаимодействия хорошо растворимые вещества десорбируются и растворяются в экстрагенте, а остальные — набухают или пептизируются. Наибольшее набухание растительного сырья вызывает вода. При использовании в качестве экстрагента спирта степень набухания сырья зависит от концентрации спирта. Чем выше концентрация спирта, тем степень набухания меньше, следовательно, меньше раскрываются поры и труднее происходит процесс экстракции.

Третья стадия: переход растворенных веществ в экстрагент. Массообмен — это процесс перехода вещества из одной фазы в другую, а в случае производства экстракционных препаратов — переход вещества из растительного материала в экстрагент, т. е. из твердой фазы в жидкую через пористые клеточные стенки.

По мере увеличения концентрации экстрактивных веществ в жидкой фазе скорость обратного процесса возрастает. В некоторый момент времени наступает состояние динамического равновесия, тогда массообмен прекращается.

Таким образом, переход вещества возможен только из фазы с большей концентрацией в фазу с меньшей концентрацией, т. е. при наличии разности концентраций, которая является основной движущей силой процесса массопередачи.

Процесс экстракции зависит от некоторых факторов, в частности, от степени измельчения сырья (размер частиц), разности концентраций, температуры, вязкости экстрагента, продолжительности экстрагирования и др. Факторов, влияющих на полноту и скорость экстрагирования, довольно много [22, 23].

Диффузионный процесс, основанный на непосредственном контакте экстрагента с содержимым клеток, осложняется наличием слоя, отделяющего действующие вещества клетки от экстрагента, который не содержит ценные вещества (эпидермис, пробка, кора) [21, 22]. Для облегчения диффузионного процесса сырье должно быть измельчено, желателен до минимально возможного размера частиц, что обеспечит значительное увеличение поверхности соприкосновения между частицами сырья и экстрагента.

Согласно закону диффузии, количество извлеченного вещества тем больше, чем обширнее поверхность соприкосновения [22]. Следовало бы добиваться более тонкого измельчения, однако это не всегда оправдано. При чрезмерно тонком измельчении сырье может слеживаться. Кроме того, увеличивается количество разорванных клеток, что влечет за собой вымывание из клеток белков, пектинов и других высокомолекулярных соединений, в результате чего вытяжки получаются мутными. Поэтому необходимо придерживаться оптимальных размеров измельчения крупного сырья. Например, листья, цветы, травы следует измельчать до 3...5 мм, стебли, корни, кору — до 1...3 мм, плоды и семена — до 0,3...0,5 мм [22, 24]. При этом в исходном материале будет сохраняться клеточная структура и будут преобладать диффузионные процессы, экстрагирование замедлится, хотя полученная вытяжка будет содержать меньше механических примесей и легче очищаться.

Поскольку разность концентраций является движущей силой диффузионного процесса, необходимо во время экстракции стремиться к максимальному перепаду концентраций [20, 23]. Достаточно высокую разность концентраций на границе раздела фаз можно поддерживать за счет перемешивания массы, более частой смены экстрагента (например, с помощью ремацерации), проведением противоточного процесса и др.

Процесс экстракции ускоряет повышение температуры [22–26]. Однако в условиях производств подогрев применяют только при экстракции водой. В случае использования в качестве экстрагента спирта или эфира процесс экстракции проводят, как правило, при комнатной и более низкой температуре, так как повышение температуры может привести к увеличению потери экстрагента.

С уменьшением вязкости экстрагента увеличивается коэффициент диффузии, и, следовательно, менее вязкие жидкости способствуют более быстрому экстрагированию [22, 24], поэтому в случае применения вязких экстрагентов, таких как растительные масла, для ускорения процесса экстрагирования используется подогрев.

При увеличении времени экстрагирования количество извлеченных веществ будет повышаться [22]. Однако необходимо стремиться к тому, чтобы полнота извлечения была достигнута в кратчайший срок. Для этого необходимо максимально использовать все факторы, которые обеспечат интенсификацию процесса. Помимо вышеперечисленных факторов, влияющих на полноту и скорость экстрагирования, определенное значение имеют и такие свойства растительного сырья, как пористость и порозность [22]. Пористость сырья — это размер пустот внутри растительной ткани. Чем она выше, тем больше образуется внутреннего сока при набухании. Порозность — это размер пустот между кусочками измельченного материала. От пористости и порозности зависит скорость смачивания и набухания материала. Скорость набухания возрастает при предварительном вакуумировании сырья, а также при повышении давления и температуры.

Для того чтобы обеспечить полноту извлечения действующих веществ и максимальную скорость экстрагирования, экстрагент должен отвечать следующим требованиям [22, 26]:

- растворять максимальное количество целевых веществ и минимальное — балластных веществ;
- быть селективным (избирательным);
- легко проникать (диффундировать) через стенки клетки;
- быть химически индифферентным, т. е. растворитель не должен взаимодействовать с экстрагируемыми веществами;
- быть летучим, иметь низкую температуру кипения;
- быть пожаро- и взрывобезопасным;
- быть доступным, дешевым;
- препятствовать развитию микроорганизмов, грибов, плесени.

Выбор экстрагента зависит от физико-химических свойств извлекаемого вещества, в том числе от степени гидрофильности [22, 26]. Для экстрагирования полярных веществ используют полярные растворители: воду, глицерин; в случае экстракции неполярных веществ — уксусную кислоту, хлороформ, эфир этиловый и другие органические растворители [22, 26]. Идеального растворителя для экстракции растительного сырья, отвечающего всем вышеперечисленным требованиям, пока не существует. Комбинируя известные экстрагенты, можно получать такие растворители, которые будут обеспечивать избирательную экстракцию определенного вещества или комплекса веществ, химическую или физиологическую индифферентность, пожаробезопасность, стабильность, устойчивость к микрофлоре и другие свойства.

При изучении сложных процессов, происходящих при получении растительных экстрактов, необходимо применение методов химического анализа (химико-аналитический контроль). Химический анализ древесины и продуктов переработки древесного сырья, как известно, является важнейшей областью исследований в связи с проблемой утилизации биомассы дерева [21].

Вследствие сложной природы таннинов, выделяемых из растительных источников, достаточно совершенные методы их количественного определения отсутствуют [21]. Как вещества фенольной природы дубильные вещества (таннины) легко окисляются перманганатом калия в кислой среде и другими окислителями, образуют окрашенные комплексы с солями тяжелых металлов, трехвалентного железа, с бромной водой.

Известны различные методы количественного определения дубильных веществ, которые подразделяются на несколько основных групп: гравиметрические, титриметрические, физико-химические (фотометрические, хроматографические), спектроскопии комбинационного рассеяния [27–31].

Гравиметрические методы основаны на количественном осаждении дубильных веществ желатином, ионами тяжелых металлов или адсорбцией кожным (гольевым) порошком.

Для технических целей во всем мире стандартным является гравиметрический метод с применением гольевого порошка — весовой единый метод (ВЕМ) [32]. В его основу заложено свойство таннинов адсорбироваться хромовым кожным порошком или гольевым порошком. Гольевой порошок готовят из голья — шкур животных, прошедших обработку по удалению волосяного покрова, эпидермиса,

мездры (подкожной клетчатки) и посторонних веществ.

Следует отметить, что метод определения таннинов с помощью кожного или гольевого порошка обладает существенными недостатками по причине трудоемкости. Кроме того, он недостаточно точен, поскольку кожный порошок может частично адсорбировать полисахариды, полиурониды и низкомолекулярные фенольные соединения.

Надежность метода с применением гольевого порошка становится тем меньше, чем больше снижается количество определяемого вещества [20]. Производство гольевого порошка в настоящее время в России прекращено [33].

Выдвинуты рекомендации по замене кожного порошка синтетическим адсорбентом — полиамидным порошком, например поликапрамидом [21]. Полагают, что метод определения содержания таннинов с синтетическим адсорбентом более точен [20]. Показана возможность замены гольевого порошка на коллаген при определении таннинов по ВЕМ [33].

Гравиметрический метод определения конденсированных таннинов с формальдегидом основан на реакции их конденсации с формальдегидом в кислой среде [20, 21]. Фенолы гидролизуются таннинов типа пирокатехина и пирогаллола в эту реакцию не вступают. Поскольку в процесс кислотной конденсации с формальдегидом наряду с конденсированными таннинами также вступают фенолы типа флороглюцина или резорцина, получаются завышенные результаты анализа, которые фактически являются мерой общего содержания многоатомных фенолов [20].

Титриметрические методы основаны на способности таннинов вступать в реакции окисления, осаждения и комплексообразования. Классическим титриметрическим методом является окислительно-восстановительное титрование пробы растительного экстракта водным раствором перманганата калия с использованием в качестве индикатора индигосульфокислоты [21, 27, 34]. При этом происходит окисление фенольных гидроксильных групп таннинов. Однако данный метод весьма неспецифичен, так как способствует окислению всех соединений фенольной природы, содержащихся в растении и не имеющих отношения к группе дубильных веществ, и дает завышенные результаты [21].

Желатиновый метод основан на способности дубильных веществ образовывать нерастворимые комплексы с белками. Сущность метода заключается в титровании дубильных экстрактов водным раствором желатина определенной

концентрации [33]. При этом в осадок выпадают желатинотаннаты. Водные извлечения из сырья титруют 1%-м раствором желатина, в точке эквивалентности комплексы — желатинотаннаты — растворяются в избытке реактива. Титр устанавливают по чистому таннину. Точку эквивалентности определяют путем отбора наименьшего объема титрованного раствора, вызывающего полное осаждение дубильных веществ. Метод наиболее точный, поскольку позволяет определить количество истинных дубильных веществ, тем не менее у него имеются такие недостатки, как длительность определения и трудность установления точки эквивалентности.

Широкое распространение получило комплексонометрическое титрование [27]. В данном методе дубильные вещества осаждают с использованием 0,1 М раствора сульфата цинка в аммиачном буферном растворе, осадок количественно переносят в колбу для титрования, растворяют в 30%-й уксусной кислоте. Затем в полученный раствор вносят 5%-й гидрокарбонат натрия и 1%-й ксиленоловый оранжевый в качестве индикатора. Полученную смесь оттитровывают 0,01 М раствором комплексона-III до появления лимонно-желтого окрашивания.

Физико-химические методы. В производственном контроле продолжительность анализа имеет важное значение. Повышения экспрессности определений можно достигнуть при использовании физико-химических методов анализа, в которых наблюдают за изменениями физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате химической реакции с помощью приборов.

В частности, благодаря наличию в структуре таннинов бензольных колец и сильных хромофоров их можно определять с помощью спектрофотометрических и фотоколориметрических методов, основанных на измерении поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона длин волн [27, 35].

В спектрофотометрическом методе проводят измерение УФ-поглощения водно-спиртовых растворов таннинов при длинах волн 280 и 203 нм [21, 27, 36].

Фотоколориметрический метод анализа основан на поглощении полихроматического (немонохроматического) излучения, т. е. пучка лучей с близкими длинами волны в видимой области спектра. Фотоколориметрию используют для анализа окрашенных растворов [35].

Водные растворы таннинов имеют светло-желтую окраску, что позволяет проводить прямое определение таннинов в экстрактах

фотоколориметрическим методом, в данном случае, основанном на измерении оптической плотности экстракта при длине волны 400 нм [21]. Фотоколориметрический метод прямого определения таннинов является наиболее быстрым, однако дает завышенные результаты, так как анализируемые экстракты содержат красители.

Фотоколориметрический метод, основанный на образовании таннинами желтого окрашивания с водным раствором молибденовокислого аммония, используется для определения таннинов в винах, производимых из растительных материалов [31].

Для определения дубильных веществ фотоколориметрическим методом также широко используют реактивы Фолина, Фолина — Денека и Фолина — Чокальто и их различные модификации [27, 31]. Определение основано на измерении интенсивности поглощения образующихся комплексных соединений синего цвета в среде насыщенного карбоната натрия. К недостаткам этих методов следует отнести неустойчивость окраски комплексов во времени и невысокую точность.

Известны фотоколориметрические методы определения дубильных веществ, основанные на их способности образовывать окрашенные соединения с солями железа (III), фосфорно-вольфрамовой кислотой [37–39].

Предложен фотоколориметрический метод определения дубильных веществ, в основе которого лежит измерение оптической плотности окрашенных продуктов взаимодействия таннинов с железом-тарtratным реактивом в присутствии фосфатного буфера с pH = 8,2. Максимум светопоглощения раствора окрашенного соединения наблюдается при длине волны 545 нм [40–41].

В хроматографических методах для разделения и определения таннинов чаще всего используют колонки, наполненные поликапрамидом или другими адсорбентами с последующим элюированием, а также методы тонкослойной или бумажной хроматографии [21].

Популярностью пользуется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), который позволяет за достаточно короткое время выявить наличие большого количества вторичных метаболитов растительного сырья и определить их природу. Метод ВЭЖХ обладает высокой воспроизводимостью [42–44].

В рутинном анализе таннинов используется жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей, а также с масс-спектрометрическим детектором [27].

Хроматографические методы отличаются длительностью, трудоемкостью, при их использовании часто требуется применение малодоступных реагентов. Современные хроматографические методы предусматривают применение дорогостоящей аппаратуры.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния или рамановская спектроскопия [27]. Рамановская спектроскопия является инновационным неdestructивным методом, перспективы использования которого еще мало изучены. Данный метод позволяет проводить исследования в образцах различной природы, в том числе анализ извлечений из растительного сырья. Таким образом, был установлен состав полифенольных соединений экстракта коры сосны при создании двухкомпонентной грунтовки на основе эпоксиполиамидной смолы. Наиболее информативным оказалось исследование данным методом образования комплексов железа (III) и таннинов [45]. Вследствие возможности идентификации железо-таннатных комплексов метод спектроскопии комбинационного рассеяния широко используется в целях исследования антикоррозийного эффекта дубильных веществ природного и синтетического происхождения [46]. В работах [45, 46] приведены данные о том, что 1%-е растворы дубильных веществ ускоряют процесс коррозии металла за счет разложения с выделением в водную среду свободных кислот, а также за счет низкого сродства ионов железа к малой концентрации молекул таннинов в среде. А 3%-е и 5%-е растворы таннинов, напротив, оказывают ингибирующее влияние на коррозионные процессы благодаря образованию таннатов железа, выступающих в качестве электроизоляторов [45, 46].

Цель работы

Цель работы — установление оптимальных условий экстракции таннинов из коры хвойных пород древесины и разработка методики количественного определения таннинов в получаемых экстрактах.

Материалы и методы

Изучение экстракции таннинов из древесных отходов (коры древесины). В качестве объектов исследования использовали кору сосны и кору ели. При подборе оптимальных условий экстракции дубильных веществ из коры сосны и коры ели изучали следующие факторы:

- 1) тип экстрагента;
- 2) степень измельчения сырья;
- 3) условия нагревания;

- 4) продолжительность экстрагирования;
- 5) соотношение масс сырья и экстрагента (гидромодуль);
- 6) кратность экстракции.

1. Анализ литературных источников показал, что основными экстрагентами из растительного сырья для таннинов являются вода, водно-ацетоновые, водно-этанольные или водно-метанольные смеси [27, 40]. Выбор растворителя в конкретном случае зависит от вида сырья. Отмечено [24], что наиболее полное извлечение из растительного сырья дубильных веществ происходит при использовании в качестве экстрагента воды. В частности, при использовании в качестве экстрагента водно-этанольных смесей (20...96 % этанола) степень извлечения таннинов из сырья снижается [1].

Считали целесообразным использовать в качестве экстрагента воду, что обусловлено высоким содержанием в коре веществ, экстрагируемых водой [8, 21]. Также нами было установлено, что добавление этанола к экстрактам снижало их устойчивость при хранении, что нежелательно при их использовании, например, в качестве ингибиторов коррозии.

2. Одним из факторов, ускоряющих экстрагирование, является измельчение сырья, так как при этом увеличивается поверхность раздела фаз. Для приготовления экстрактов кору сушили и измельчали до размеров частиц 3...5 мм. Установлено, что при данной степени измельчения выделение таннинов при экстрагировании является максимальным. Следует иметь в виду, что слой мелких частиц может стать довольно плотным, что ухудшает контакт частиц с окружающей жидкостью [23].

3. При изучении оптимальной температуры экстракции использовали следующие режимы обработки образцов коры водой: при комнатной температуре (25 °С), нагревание при 90...95 °С, нагревание на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Показано, что лучше всего таннины извлекаются из образцов коры при нагревании их с экстрагентом ниже температуры кипения воды, т. е. при 90...95 °С. Предполагается, что при более высокой температуре танины начинают разрушаться [12].

4. Для выявления оптимального времени экстракции проводили извлечение таннинов из коры в течение 15, 30, 45, 60, 90, 120 мин. Установлено, что для наиболее полного извлечения дубильных веществ из коры древесины целесообразно использовать экстракцию в течение 60...90 мин. Уменьшение содержания таннинов в экстрактах при длительном экстрагировании можно объяснить тем, что они могут обратно адсорбироваться в кору [1].

5. При выборе соотношения масс сырья и экстрагента (гидромодуль) изучали следующие варианты: 1:10, 1:20, 1:50, 3:20. Установлено, что оптимальное извлечение дубильных веществ при температуре 90...95 °С достигается для гидромодуля 1:10. Дальнейшее увеличение массы сырья по отношению к массе реагента не представляется целесообразным вследствие понижения эффективности экстрагирования. Одна из причин этого заключается в снижении разности концентраций на границе раздела фаз, которая является основной движущей силой процесса массопередачи при проведении экстракции.

6. Проведено изучение полноты извлечения дубильных веществ из коры в зависимости от кратности экстракции. Учитывались ранее определенные факторы: экстрагент — вода, измельчение частиц до размеров 3...5 мм, нагревание на водяной бане при 90...95 °С с обратным холодильником, время нагревания 60...90 мин, гидромодуль 1:10. Экспериментально установлено, что наиболее полное извлечение таннинов из коры происходит при трехкратной экстракции.

Методика приготовления водного экстракта коры древесины. В результате изучения оптимальных условий получения водных экстрактов таннинов из коры ели и коры сосны предложена следующая методика экстрагирования.

Навеску воздушно-сухой измельченной коры массой 5...10 г помещали в коническую колбу вместимостью 500 мл и добавляли 50...100 мл дистиллированной воды. Колбу устанавливали в водяную баню и нагревали с обратным холодильником при 90...95 °С на электрической плитке в течение 60...90 мин, не доводя до кипения. После отстаивания и охлаждения содержимого колбы водный экстракт отфильтровывали через плотный бумажный фильтр «синяя лента».

Разработка методики количественного фотоколориметрического определения таннинов в водных экстрактах коры древесины. При изучении сложных процессов, происходящих при получении растительных экстрактов, необходимо применять методы химического анализа (химико-аналитический контроль).

В настоящей работе исследована возможность фотометрического определения суммы полифенолов (таннинов) по известной реакции фенольных гидроксильных групп с хлоридом железа (III). Реакция достаточно специфична, так как примеси нефенольной природы в данную реакцию не вступают.

Была изучена цветная реакция таннинов с раствором хлорида железа (III) и установлены

оптимальные условия ее проведения: кислотность среды, необходимое количество добавляемого избытка реагента для образования устойчивого во времени цветного продукта реакции.

Стандартный раствор таннина готовили растворением навески 0,2 г лабораторного реактива в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 мл. Раствор содержал 2 мг/мл таннина. Для приготовления раствора хлорида железа (III) 12 г гексагидрата хлорида железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 25 мл 1М HCl и переносили раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. Раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали. Концентрация полученного раствора составляла 0,5 н. FeCl_3 для реакций обмена. Установлено, что устойчивые во времени продукты реакции таннина с хлоридом железа (III), имеющие желто-зеленую окраску, образуются при добавлении к раствору таннина 25-кратного по массе избытка реагента.

Изучение спектра поглощения комплексного соединения таннина с хлоридом железа (III) показало, что максимальное поглощение раствора окрашенного соединения наблюдается в области длин волн $\lambda = 400...440$ нм. Установлено, что для данного диапазона длин волн основной закон светопоглощения (закон Бугера — Ламберта — Бера) выполняется в интервале концентраций таннина от 0,02 до 0,4 мг/мл, а зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией таннина носит линейный характер. Полученные результаты позволили использовать предложенный метод для количественного определения таннинов в водных экстрактах коры древесины.

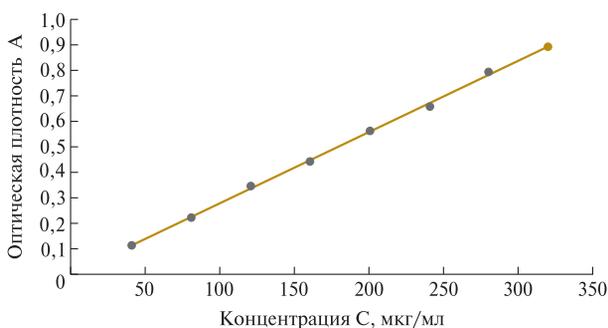
Методика анализа исследуемого раствора экстракта. Для построения градуировочного графика готовили стандартные эталонные растворы, содержащие 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320 и 400 мкг/мл таннина. Для этого в мерные пробирки вместимостью 10 мл помещали последовательно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 2,0 мл стандартного раствора таннина, добавляли по 2 мл 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и дистиллированную воду до общего объема 10 мл. Полученные растворы тщательно перемешивали и последовательно измеряли поглощение всех эталонных растворов, устанавливая их оптическую плотность с использованием в качестве раствора сравнения холостую пробу, приготовленную путем разбавления 2 мл 0,5 н. раствора хлорида железа (III) дистиллированной водой до 10 мл. Измерения проводились в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны $\lambda = 440$ нм на фотоэлектроколориметре КФК-2МП (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Зависимость оптической плотности (А) растворов окрашенного соединения таннина с железом (III) от концентрации таннина

Dependence of the optical density of solutions (A) of colored tannin compound with iron (III) on the concentration of tannin

Концентрация таннина С, мкг/мл	Оптическая плотность А, б. н.
40	0,112
80	0,220
120	0,345
160	0,443
200	0,562
240	0,660
280	0,795
320	0,890



Градуировочный график для фотоколориметрического определения содержания таннина

Calibration graph for photocolorimetric determination of tannin content measurement

По полученным данным строили градуировочный график в координатах: концентрация таннина С, мкг/мл, — оптическая плотность А (рисунок).

Для проведения анализа водного экстракта коры на содержание таннина пипеткой отбирали пробу объемом 0,5...1,0 мл, помещали в мерную пробирку вместимостью 10 мл, добавляли 2 мл 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и дистиллированную воду до общего объема 10 мл. Полученный раствор хорошо перемешивали, помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряли оптическую плотность на фотоэлектрическом колориметре КФК-2МП при длине волны $\lambda = 440$ нм, с использованием в качестве раствора сравнения холостой пробы, приготовленной разбавлением 2 мл 0,5 н. раствора хлорида железа (III) до 10 мл дистиллированной водой. Пользуясь

Т а б л и ц а 2

Результаты определения содержания таннинов в водных экстрактах коры сосны
Tannin content measurement in aqueous pine bark extracts

Номер образца	Время экстракции, мин	Соотношение сырья и экстрагента	Содержание таннинов, мг/мл
1	60	1:50	0,32
2	120	1:50	0,40
3	60	1:20	0,69
4	120	1:20	0,88
5	60	1:10	1,58
6	120	1:10	1,47

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания таннинов в водных экстрактах коры ели
Tannin content measurement in aqueous spruce bark extracts

Номер образца	Время экстракции, мин	Соотношение сырья и экстрагента	Содержание таннинов, мг/мл
1	30	1:50	0,20
2	60	1:50	0,65
3	120	1:50	0,49
4	30	1:20	1,21
5	60	1:20	0,90
6	90	1:20	1,16
7	120	1:20	1,48
8	30	1:10	2,32
9	60	1:10	2,40
10	90	1:10	2,52
11	120	1:10	2,38

градуировочным графиком, установили концентрацию таннина в анализируемом растворе. В случае высокого содержания таннинов экстракт необходимо разбавлять для обеспечения линейности выполнения закона поглощения. В табл. 2 и табл. 3 приведены данные по анализу экстрактов.

Полученные экспериментальные данные указывают на возможность применения разработанного фотоколориметрического метода анализа для установления количественного содержания дубильных веществ в экстрактах коры хвойных древесных пород.

Выводы

1. Проведенными исследованиями были изучены условия экстракции дубильных веществ из коры хвойных пород древесины (сосны и ели)

и подобраны оптимальные условия экстракции таннинов из данного сырья.

2. Разработана методика количественного фотоколориметрического определения дубильных веществ в водных экстрактах коры, основанная на измерении оптической плотности окрашенных продуктов взаимодействия таннинов с хлоридом железа (III).

3. По сравнению с известными гравиметрическим и титриметрическим методами определения таннинов предложенная методика не требует применения малодоступных реактивов, отличается малой трудоемкостью и экспрессностью.

Список литературы

- [1] Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И. Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов / под ред. И.Н. Ковернинского. Архангельск: Изд-во Архангельского государственного технического университета, 2002. 347 с.
- [2] Тарасов С.М., Кононов Г.Н. Комплексная химическая переработка древесины. М.: МГУЛ, 2016. 122 с.
- [3] Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В., Еременко О.Н., Тарченко Т.М. Экстрактивные вещества водно-щелочного экстракта коры сосны // Хвойные бореальной зоны, 2013. Т. 31. № 3–4. С. 101–104.
- [4] Бабкин В.А. Экстрактивные вещества древесины лиственницы: химический состав, биологическая активность, перспективы практического использования // Инноватика и экспертиза, 2017. Вып. 2(20). С. 210–224.
- [5] Петров Б. И., Леснов А. Е. Современное состояние экстракционного метода: учебное пособие. СПб.: Лань, 2022. 356 с.
- [6] Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Изд-во Сибирского федерального университета, 2012. 260 с.
- [7] Бутылкина А.И., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами // Химия растительного сырья, 2011. № 2. С. 77–82.
- [8] Кононов Г.Н. Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. М.: МГУЛ, 2015. Т. 1. 484 с., Т. 2. 627 с.
- [9] Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов: М.: МГУЛ, 2002. 259 с.
- [10] Тюлькова Ю.А. Переработка коры сосны с получением дубильных экстрактов: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2013. 133 с.
- [11] Полухина Т.С. Дубильные вещества: лекция. Астрахань: Изд-во Астраханского государственного медицинского университета Минздрава России, 2020. 29 с.
- [12] Кузьмина И.Е. Разработка рецептуры преобразователя ржавчины на основе экстракта коры лиственницы: магистерская дис. Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова. Институт естественных наук. Якутск, 2019. 64 с.
- [13] Грибанова А.К., Олиференко Г.Л., Вагапов Р.К., Стрельникова К.О. Исследование ингибирующих свойств растительного экстракта в нейтральных средах // Актуальные вопросы электрохимии, защиты от коррозии и экологии: Тр. III Междунар. науч.-практ. конф. Тамбов, 18–20 окт. 2023 г. Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2023. С. 350–354.
- [14] Yadav M., Goel G., Hatton F.L., Bhagat M., Mehta S.K., Mishra R.K., Bhojak N. A review on biomass-derived materials and their applications as corrosion inhibitors, catalysts, food and drug delivery agents // Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 2021, v. 4, p. 100153. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100153>.
- [15] Nav T.Z., Pumpel T., Bosch D., Bockreis A. Insight into the application of biochars produced from wood residues for removing different fractions of dissolved organic material (DOM) from bio-treated wastewater // Environmental Technology & Innovation, 2023, v. 32, no. 11, p. 103271. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103271>.
- [16] Савченко О.Н., Сизая О.И., Челябинева В.Н., Максименко А.А. Экстракты растительного сырья в ингибиторной защите стали // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2018. Т. 54. № 3. С. 319–324.
- [17] Грибанова А.К., Вагапов Р.К., Олиференко Г.Л., Сравнительное исследование эффективности природного и промышленных ингибиторов в условиях углекислотной коррозии // Коррозия: защита, материалы, 2024. № 16. С. 14–20.
- [18] Вагапов Р.К., Олиференко Г.Л., Грибанова А.К. Исследование состава и защитных свойств ингибитора коррозии растительного происхождения // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2024. № 3. С. 24–29.
- [19] Ivankin A.N., Oliferenko G.L. Corrosion inhibition with green polymer systems and natural compounds // Polymer Science, Series D, 2024, v. 17, no. 4, pp. 987–994. DOI: 10.1134/S1995421224701697
- [20] Экстрактивные вещества древесины и значение их в целлюлозно-бумажном производстве / под ред. В.Е. Хиллиса. М.: Лесная пром-сть, 1965. 487 с.
- [21] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [22] Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья. Самара: Изд-во Самарского государственного технического университета, 2012. 111 с.
- [23] Струпан Е.А., Колодяжная В.С., Струпан О.А. Технология получения экстрактов из дикорастущего растительного сырья, широко применяемого в пищевой промышленности и фитотерапии // Вестник КрасГАУ, 2012. № 8. С. 199–205.
- [24] Новиченко О.В. Получение биологически активных веществ высших водных растений Волго-Каспийского бассейна на примере *Potamogeton perfoliatus* L. и *Zostera noltii*: состав, свойства и перспективы применения: дисс. ... канд. техн. наук: 05.18.07. Астрахань, 2016. 171 с.
- [25] Дубашинская Н.В., Хишова О.М., Шимко О.М. Характеристика способов получения экстрактов и их стандартизация // Вестник фармации, 2007. № 2 (36). С. 1–10.

- [26] Фарманова Н.Т., Нуруллаева Д.Х., Жохова Е.В., Лукашов Р.И., Повыдыш М.Н. Технология получения растительных экстрактов из растительных сборов // Химия растительного сырья, 2023. № 3. С. 303–310.
- [27] Орлова А.А., Повыдыш М.Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье // Химия растительного сырья, 2019. № 4. С. 29–45.
- [28] Мальцева А.А., Чистякова А.С., Сорокина А.А., Сливкин А.И., Ткачева А.С., Карлов П.М. Количественное определение дубильных веществ в траве горца почечуйного // Вестник Воронежского государственного университета, Серия: Химия. Биология. Фармация, 2013. № 2. С. 203–205.
- [29] Иванов В.В., Денисенко О.Н. Количественное определение дубильных веществ в траве горца сахалинского, интродуцированного в условиях кавказских минеральных вод, различными аналитическими методами // Современные проблемы науки и образования, 2014. № 6. С. 45–50.
- [30] Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Ветрова Е.Н. Сравнение химико-аналитических методов определения танидов и оксидантной активности растительного сырья // Аналитика и контроль, 2011. № 2 (15). С. 202–208.
- [31] Тринеева О.В., Сливкин А.И. Применение различных методов при определении дубильных веществ в листьях крапивы // Фармация, 2014. № 1 (8). С. 16–20.
- [32] ГОСТ 28508–90. Экстракты дубильные растительные. Методы определения. М.: Стандартинформ, 2005. 15 с.
- [33] Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В., Еременко О.Н. Модификация всесоюзного метода для определения дубящих веществ в экстрактах коры хвойных // J. of Siberian Federal University. Chemistry, 2014, v. 2, no. 7, pp. 298–305.
- [34] Государственная фармакопея. 13-е изд. М.: Медицина, 2015. 1004 с.
- [35] Иванкин А.Н., Олиференко Г.Л., Куликовский А.В. Аналитическая химия. М.: КНОРУС, 2021. 300 с.
- [36] Казанцева И.Л. К вопросу определения дубильных веществ в спиртосодержащих жидкостях // Теория и практика судебной экспертизы, 2018. Т. 13. № 1. С. 65–70.
- [37] Гринько Е.Н. Требования российской и европейской фармакопеи к методикам определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье // Фармация, 2010. № 5. С. 49–53.
- [38] Остроухова Л.А., Федорова Т.Е., Онучина Н.А., Левчук А.А., Бабкин В.А. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix sibirica* L.), сосны (*Pinus sylvestris* L.), пихты (*Abies sibirica* L.), ели (*Picea obovata* L.) и кедр (*Pinus sibirica* Du Tour.) // Химия растительного сырья, 2018. № 4. С. 185–195.
- [39] Тринеева О.В., Сливкин А.И. Разработка методики определения танина и галловой кислоты при совместном присутствии в лекарственном растительном сырье // Химико-фармацевтический журнал, 2019. Т. 53. № 4. С. 58–64.
- [40] Данилова Н.А., Попов Д.М. Количественное определение дубильных веществ в корнях щавеля конского методом спектрофотометрии в сравнении с методом перманганатометрии // Вестник Воронежского государственного университета, Серия: Химия, Биология, Фармация, 2004. № 2. С. 179–182.
- [41] Ивкина О.А., Коган Е.Г., Стрельчева К.А., Киселева А.Н. Количественное определение дубильных веществ в успокоительном сборе № 2 // Смоленский медицинский альманах, 2016. № 1. С. 112–115.
- [42] Попов И.В., Андреева И.Н., Гаврилин М.В. Определение танина в сырье и препаратах кровохлебки лекарственной методом ВЭЖХ // Химико-фармацевтический журнал, 2003. Т. 37. № 7. С. 24–26.
- [43] Шелехова Н.В., Шелехова Т.М. Исследование этанольного экстракта древесины дуба методами капиллярного электрофореза, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии // Сорбционные и хроматографические процессы, 2021. Т. 21. № 6. С. 868–878.
- [44] Заякин В.В., Лякишев Д.К. Совместное определение хлорогеновой кислоты и танина методом эффективной жидкостной хроматографии // Ученые записки Брянского государственного университета, 2024 (1). С. 48–51.
- [45] Montoya L.F., Contreras D., Jaramillo A.F., Carrasco C., Fernández K., Schwederski B., Rojas D., Melendrez M.F. Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the *Pine radiata* bark // Progress in Organic Coating, 2019, no 127, pp. 100–109. DOI:10.1016/j.porgcoat.2018.11.010
- [46] Xua W., Hana E.-H., Wang Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution // J. of Materials Science & Technology, 2018, no 35, pp. 64–75. DOI:10.1016/j.jmst.2018.09.001

Сведения об авторах

Олиференко Галина Львовна [✉] — канд. хим. наук, доцент, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), oliferenko2@inbox.ru

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, профессор, ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

Устюгов Александр Викторович — канд. хим. наук, доцент, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), ustyugov.alexandr@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2025

Одобрено после рецензирования 25.11.2025

Принята к публикации 01.12.2025

EVALUATION OF TANNINS IN SOFTWOOD BARK EXTRACTS

G.L. Oliferenko^{1✉}, A.N. Ivankin¹, A.V. Ustyugov²

¹BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

²MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA), 78, Vernadsky av., 119454, Moscow, Russia

oliferenko2@inbox.ru

The data on the tannin extraction from the bark of coniferous wood species (pine bark and spruce bark) is presented. Optimal conditions for the production of aqueous tannin extracts from pine bark and spruce bark, which are recommended for use as corrosion inhibitors, have been identified. It is shown that in order to achieve the highest degree of tannin extraction from the bark by means of water, the following factors must be observed, they are the degree of grinding of raw materials is to be 3...5 mm, the temperature is to be 90...95 °C, the hydraulic module is to be 1:10, the extraction time is to be 60...90 minutes. We developed a technique for the quantitative photometric measurement of tannins in aqueous extracts of wood bark based on measuring the optical density of colored products of the tannin interaction with ferric (III) chloride. The specified color reaction of tannins has been studied from the point of view of the possibility of using it for quantitative photometric measurements, namely optimal conditions for its implementation have been determined to obtain a time-stable reaction product; the wavelength range of the maximum absorption of the colored compound (400...440 nm) has been identified; the concentration range for which the dependence of optical density on the concentration of tannins is linear (from 0,02 to 0,4 mg/ml). Compared with the known gravimetric and titrimetric methods for evaluation of tannins, the proposed method does not require the use of poorly available reagents and is less laborious.

Keywords: tannins, wood bark, extraction, quantitative determination of tannins

Suggested citation: Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Ustyugov A.V. *Kolichestvennoe opredelenie dubil'nykh veshchestv v ekstraktakh kory khvoynykh porod drevesiny* [Evaluation of tannins in softwood bark extracts]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2026, vol. 30, no. 1, pp. 89–101.
DOI: 10.18698/2542-1468-2026-1-89-101

References

- [1] Koverninsky I.N., Komarov V.I., Tretyakov S.I., Bogdanovich N.I., Sokolov O.M., Kutakova N.A., Selyanina L.I. *Kompleksnaya khimicheskaya pererabotka drevesiny* [Complex chemical processing of wood: a textbook for universities]. Ed. I.N. Koverninsky. Arkhangelsk: Arkhangelsk State Technical University Publ., 2002, 347 p.
- [2] Tarasov S.M., Kononov G.N. *Kompleksnaya khimicheskaya pererabotka drevesiny* [Complex chemical processing of wood: educational and methodical the manual]. Moscow: MGUL, 2016, 122 p.
- [3] Tyulkova Yu.A., Ryazanova T.V., Eremenko O.N., Tarchenkova T.M. *Ekstraktivnye veshchestva vodno-shchelochnogo ekstrakta kory sosny* [Extractive substances of water-alkaline extract of pine bark]. *Khvoynye boreal'noy zony* [Conifers of the boreal zone], 2013, v. 31, no. 3–4, pp. 101–104.
- [4] Babkin V.A. *Ekstraktivnye veshchestva vodno-shchelochnogo ekstrakta kory sosny* [Extractive substances of larch wood: chemical composition, biological activity, prospects of practical use]. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2017, no. 2(20), pp. 210–224.
- [5] Petrov B.I., Lesnov A.E. *Sovremennoe sostoyanie ekstraktsionnogo metoda* [The current state of the extraction method]. Saint Petersburg: Lan', 2022, 356 p.
- [6] Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Kuznetsova S.A. *Khimicheskie produkty iz drevesnoy kory* [Chemical products from tree bark]. Krasnoyarsk: Sibirskiy federal'nyy un-t [Siberian Federal University], 2012, 260 p.
- [7] Bottles A.I., Levdansky V.A., Kuznetsov B.N. *Izuchenie sostava ekstraktivnykh veshchestv, vydelennykh iz kory sosny razlichnymi metodami* [Study of the composition of extractive substances isolated from pine bark by various methods]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2011, no. 2, pp. 77–82.
- [8] Kononov G.N. *Dendrokhimiya. Khimiya, nanokhimiya i biogeokhimiya komponentov kletok, tkaney i organov drevesnykh rasteniy* [Chemistry, nanochemistry and biogeochemistry of components of cells, tissues and organs of woody plants]. Moscow: MGUL, 2015, vol. 1. 484 p., vol. 2. 627 p.
- [9] Kononov G.N. *Khimiya drevesiny i ee osnovnykh komponentov* [Chemistry of wood and its main components: a textbook for students]. Moscow: MGUL, 2002, 259 p.
- [10] Tyulkova Yu.A. *Pererabotka kory sosny s polucheniem dubil'nykh ekstraktov* [Processing of pine bark to obtain tannic extracts]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). Krasnoyarsk, 2013, 133 p.
- [11] Polukhina T.S. *Dubil'nye veshchestva: lektsiya* [Tannins: lecture] Astrakhan: Astrakhan State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 2020, 29 p.
- [12] Kuzmina I.E. *Razrabotka retseptury preobrazovatelya rzhavchiny na osnove ekstrakta kory listvennitsy* [Development of a rust converter formulation based on larch bark extract]. *Magisterskaya dis. Severo-Vostochnyy federal'nyy universitet im. M.K. Ammosova. Institut estestvennykh nauk* [Master's thesis. M.K. Ammosov Northeastern Federal University]. Yakutsk: Institute of Natural Sciences, 2019, 64 p.

- [13] Griбанова А.К., Олиференко Г.Л., Вагатов Р.К., Стрелникова К.О. *Issledovanie ingibiruyushchikh svoystv rastitel'nogo ekstrakta v neytral'nykh sredakh* [Investigation of the inhibitory properties of plant extract in neutral media]. Aktual'nye voprosy elektrokhemii, zashchity ot korrozii i ekologii: tr. III mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konf. [Topical issues of electrochemistry, corrosion protection and Ecology: proceedings of the III International Scientific and Practical Conference]. Tambov, October 18–20, 2023. Tambov: Tambov State Techn. University, 2023, pp. 350–354.
- [14] Yadav M., Goel G., Hatton F.L., Bhagat M., Mehta S.K., Mishra R.K., Bhojak N. A review on biomass-derived materials and their applications as corrosion inhibitors, catalysts, food and drug delivery agents. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, v. 4, p. 100153. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100153>.
- [15] Nav T.Z., Pumpel T., Bosch D., Bockreis A. Insight into the application of biochars produced from wood residues for removing different fractions of dissolved organic material (DOM) from bio-treated wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, v. 32, no. 11, p. 103271. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103271>.
- [16] Savchenko O.N., Sizaya O.I., Chelyabieva V.N., Maksimenko A.A. *Ekstrakty rastitel'nogo syr'ya v ingibitornoy zashchite stali* [Extracts of plant raw materials in the inhibitory protection of steel]. Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov [Physico-chemistry of the surface and protection of materials], 2018, v. 54, no. 3. pp. 319–324.
- [17] Griбанова А.К., Вагатов Р.К., Олиференко Г.Л. *Sravnitel'noe issledovanie effektivnosti prirodnoy i promyshlennykh ingibitorov v usloviyakh uglekislotnoy korrozii* [Comparative study of the effectiveness of natural and industrial inhibitors in conditions of carbon dioxide corrosion]. *Korroziya. Zashchita, materialy* [Corrosion. Protection, materials], 2024, no. 16, pp. 14–20.
- [18] Vagapov R.K., Olinerenko G.L., Griбанова А.К. *Issledovanie sostava i zashchitnykh svoystv ingibitora korrozii rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Investigation of the composition and protective properties of a corrosion inhibitor of plant origin]. *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in the oil and gas complex], 2024, no. 3, pp. 24–29.
- [19] Ivankin A.N., Olinerenko G.L. Corrosion inhibition with green polymer systems and natural compounds. / *Polymer Science, Series D*, 2024, v. 17, no. 4, pp. 987–994. DOI: 10.1134/S1995421224701697
- [20] *Ekstraktivnye veshchestva drevesiny i znachenie ikh v tsellyulozno-bumazhnom proizvodstve* [Extractive substances of wood and their importance in pulp and paper production]. Ed. V.E. Hillis. Moscow: Forest industry, 1965, 487 p.
- [21] Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: A textbook for universities]. Moscow: Ecology, 1991, 320 p.
- [22] Leonova M.V., Klimochkin Yu.N. *Ekstraktsionnye metody izgotovleniya lekarstvennykh sredstv iz rastitel'nogo syr'ya* [Extraction methods of manufacturing medicines from plant raw materials]. Samara: Samara State Technical University, 2012, 111 p.
- [23] Strupan E.A., Kolodyaznaya V.S., Strupan O.A. *Tekhnologiya polucheniya ekstraktov iz dikorastushchego rastitel'nogo syr'ya, shiroko primenyaemogo v pishchevoy promyshlennosti i fitoterapii* [Technology of obtaining extracts from wild plant raw materials widely used in the food industry and phytotherapy]. *Bulletin of Kras GAU*, 2012, no. 8, pp. 199–205.
- [24] Novichenko O.V. *Poluchenie biologicheskii aktivnykh veshchestv vysshikh vodnykh rasteniy Volgo-Kaspiyskogo basseyna na primere Rotamogeton perfoliatus L. i Zostera noltii: sostav, svoystva i perspektivy primeneniya* [Obtaining biologically active substances of higher aquatic plants of the Volga-Caspian basin on the basis of the example of *Botamogeton perfoliatus L.* and *Zostera noltii*: composition, properties and application prospects]. Dis. Cand. Sci. (Tech.). Astrakhan, 2016, 171 p.
- [25] Dubashinskaya N.V., Khishova O.M., Shimko O.M. *Kharakteristika sposobov polucheniya ekstraktov i ikh standartizatsiya* [Characteristics of methods for obtaining extracts and their standardization]. *Bulletin of Pharmacy*, 2007, no. 2 (36), pp. 1–10.
- [26] Farmanova N.T., Nurullayeva D.Kh., Zhokhova E.V., Lukashov R.I., Povydysh M.N. *Tekhnologiya polucheniya rastitel'nykh ekstraktov iz rastitel'nykh sborov* [Technology of obtaining plant extracts from plant collections]. *Chemistry of plant raw materials*, 2023, no. 3, pp. 303–310.
- [27] Orlova A.A., Povydysh M.N. *Obzor metodov kachestvennogo i kolichestvennogo analiza taninov v rastitel'nom syr'e* [Review of methods of qualitative and quantitative analysis of tannins in plant raw materials]. *Chemistry of plant raw materials*, 2019, no. 4, pp. 29–45.
- [28] Maltseva A.A., Chistyakova A.S., Sorokina A.A., Slivkin A.I., Tkacheva A.S., Karlov P.M. *Kolichestvennoe opredelenie dubil'nykh veshchestv v trave gortsa pochechuynogo* [Quantitative determination of tannins in the grass of the mountaineer pochechuiny]. *Bulletin of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2013, no. 2, pp. 203–205.
- [29] Ivanov V.V., Denisenko O.N. *Kolichestvennoe opredelenie dubil'nykh veshchestv v trave gortsa sakhalinskogo, introdutsirovannogo v usloviyakh kavkazskikh mineral'nykh vod, razlichnymi analiticheskimi metodami* [Quantitative determination of tannins in the grass of the Sakhalin mountaineer, introduced in the conditions of Caucasian mineral waters, by various analytical methods]. *Modern problems of science and education*, 2014, no. 6, pp.45–50.
- [30] Ryabinina E.I., Zotova E.E., Vetrova E.N. *Sravnienie khimiko-analiticheskikh metodov opredeleniya tanidov i oksidantnoy aktivnosti rastitel'nogo syr'ya* [Comparison of chemical and analytical methods for the determination of tannides and oxidant activity of plant raw materials]. *Analytics and Control*, 2011, no. 2 (15), pp. 202–208.
- [31] Trineeva O.V., Slivkin A.I. *Primenenie razlichnykh metodov pri opredelenii dubil'nykh veshchestv v list'yakh krapivy* [Application of various methods in the determination of tannins in nettle leaves]. *Pharmacy*, 2014, no. 1 (8), pp.16–20.
- [32] GOST 28508–90. *Ekstrakty dubil'nye rastitel'nye. Metody opredeleniya* [Vegetable tanning extracts. Methods of determination]. Moscow: Standartinform, 2005, 15 p.
- [33] Tyulkova Yu.A., Ryazanova T.V., Eremenko O.N. *Modifikatsiya vsesoyuznogo metoda dlya opredeleniya dubyashchikh veshchestv v ekstraktakh kory khvoynykh* [Modification of the All-Union method for the determination of tanning substances in extracts of coniferous bark]. *J. of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, v. 2, no. 7, pp. 298–305.
- [34] The State Pharmacopoeia. XIII ed. Moscow: Medicine, 2015, 1004 p.

- [35] Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskiy A.V. *Analiticheskaya khimiya* [Analytical chemistry]. Moscow: KNORUS, 2021, 300 p.
- [36] Kazantseva I.L. *K voprosu opredeleniya dubil'nykh veshchestv v spirtosoderzhashchikh zhidkostyakh* [On the issue of determining tannins in alcohol-containing liquids]. Theory and practice of forensic examination, 2018, v. 13, no. 1, pp. 65–70.
- [37] Grinko E.N. *Trebovaniya rossiyskoy i evropeyskoy farmakopei k metodikam opredeleniya sodержaniya dubil'nykh veshchestv v lekarstvennom rastitel'nom syr'e* [Requirements of the Russian and European pharmacopoeia for methods of determining the content of tannins in medicinal plant raw materials]. Pharmacy, 2010, no. 5, pp. 49–53.
- [38] Ostroukhova L.A., Fedorova T.E., Onuchina N.A., Levchuk A.A., Babkin V.A. *Opredelenie kolichestvennogo sodержaniya ekstraktivnykh veshchestv iz drevesiny, korney i kory derev'ev khvoynykh vidov Sibiri: listvennitsy (Larix sibirica L.), sosny (Pinus sylvestris L.), pikhty (Abies sibirica L.), eli (Picea obovata L.) i kedra (Pinus sibirica L.)* [Determination of the quantitative content of extractive substances from wood, roots and bark of Siberian coniferous species: larch (*Larix sibirica* L.), pine (*Pinus sylvestris* L.), fir (*Abies sibirica* L.), spruce (*Picea obovata* L.) and cedar (*Pinus sibirica* L.)]. Chemistry of vegetable raw materials, 2018, no. 4, pp. 185–195.
- [39] Trineeva O.V., Slivkin A.I. *Razrabotka metodiki opredeleniya tanina i galloyevykh kislot pri sovместnom prisutstvii v lekarstvennom rastitel'nom syr'e* [Development of a method for the determination of tannin and gallic acid in the combined presence of medicinal plant raw materials]. Chemical and Pharmaceutical J., 2019, v. 53, no. 4, pp. 58–64.
- [40] Danilova N.A., Popov D.M. *Kolichestvennoe opredelenie dubil'nykh veshchestv v kornyakh shchavelya konskogo metodom spektrofotometrii v sravnenii s metodom permanganometrii* [Quantitative determination of tannins in horse sorrel roots by spectrophotometry in comparison with permanganometry]. VSU Bulletin, Series: Chemistry, Biology, Pharmacy, 2004, no. 2, pp. 179–182.
- [41] Ivkina O.A., Kogan E.G., Strelycheva K.A., Kisileva A.N. *Kolichestvennoe opredelenie dubil'nykh veshchestv v uspokoitel'nom sbore № 2* [Quantitative determination of tannins in sedative collection No. 2]. Smolenskiy medical Almanac, 2016, no. 1, pp. 112–115.
- [42] Popov I.V., Andreeva I.N., Gavrilin M.V. *Opredelenie tanina v syr'e i preparatakh krovokhlebkki lekarstvennoy metodom VEZhKh* [Determination of tannin in raw materials and preparations of medicinal hemophlebony by HPLC]. Chemical and Pharmaceutical J., 2003, v. 37, no. 7, pp. 24–26.
- [43] Shelekhova N.V., Shelekhova T.M. *Issledovanie etanol'nogo ekstrakta drevesiny duba metodami kapillyarnogo elektroforeza, gazovoy khromatografii, khromato-mass- spektrometrii* [Investigation of ethanol extract of oak wood methods of capillary electrophoresis, gas chromatography, chromatography-mass spectrometry]. Sorption and chromatographic processes, 2021, v. 21, no. 6, pp. 868–878.
- [44] Zayakin V.V., Lyakishev D.K. *Sovместное opredelenie khlorogenovoy kisloty i tanina metodom effektivnoy zhidkostnoy khromatografii* [Joint determination of chlorogenic acid and tannin by effective liquid chromatography]. Scientific Notes of Bryansk State University, 2024 (1), pp. 48–51.
- [45] Montoya L.F., Contreras D., Jaramillo A.F., Carrasco C., Fernández K., Schwederski B., Rojas D., Melendrez M.F. Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the *Pine radiata* bark. Progress in Organic Coating, 2019, no 127, pp. 100–109. DOI:10.1016/j.porgcoat.2018.11.010
- [46] Xua W., Hana E.-H., Wang Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. J. of Materials Science & Technology, 2018, no 35, pp. 64–75. DOI:10.1016/j.jmst.2018.09.001

Authors' information

Oliferenko Galina L'vovna [✉] — Cand. Sci. (Chemical), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), oliferenko2@inbox.ru

Ivankin Andrey Nikolaevich — Dr. Sci. (Chemical), Member of the International Higher Education Academy of Sciences (IHEAS), Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

Ustyugov Aleksandr Viktorovich — Cand. Sci. (Chemical), Associate Professor of the MIREA – Russian Technological University, ustyugov.alexandr@mail.ru

Received 21.05.2025.

Approved after review 25.11.2025.

Accepted for publication 01.12.2025.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article
The authors declare that there is no conflict of interest