

СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ ПОБЕГОВ СОСНЫ, ПОЛУЧЕННЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

¹В. Ф. Урьяш, ²А. Е. Груздева, ¹Н. Ю. Кокурина, ²Н. В. Гришатова,
³А. В. Урьяш, ²И. Г. Карпова

¹Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²ЗАО «Биофит», Нижний Новгород, Россия

³Медицинский центр «Маунт синай», исследовательский факультет, Майами Бич, Флорида, США

Поступила в редакцию 17.06.2008 г.

Фотометрическим, хроматографическим и спектральными методами анализа исследован качественный и количественный состав CO₂-экстрактов из побегов сосны. Методом дифференциального термического анализа в области 80÷400 К изучены фазовые и релаксационные переходы и определено содержание воды в экстрактах.

Ключевые слова: побеги сосны, сверхкритическая флюидная экстракция, качественный и количественный состав, дифференциальный термический анализ, фазовые и релаксационные переходы.

ВВЕДЕНИЕ

В мировой практике для решения проблемы оптимизации питания населения традиционно используются способы обогащения пищевых продуктов комплексами биологически активных веществ (БАВ) как синтетического, так и природного происхождения. Универсальными обогатителями могут служить порошкообразные фитоконцентраты из растительного сырья [1, 2]. Перспективным направлением переработки растительного сырья является сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) — технология «зеленой химии» («green chemistry») [3 — 7]. Технологический процесс получения экстрактов с помощью диоксида углерода является экологически чистым и может заменить извлечение жирорастворимых веществ с помощью органических растворителей: экстракционного бензина, гексана, петролейного эфира и др. В химическом отношении диоксид углерода является инертным веществом по отношению к извлекаемым компонентам сырья [2]. Таким образом, экстракция диоксидом углерода может явиться основой для создания экологически чистых видов производств [8]. Для стандартизации БАВ, полученных методом СКФЭ диоксидом углерода, необходимы надежные данные об их физико-химических свойствах. Роль стандартизации как важнейшего фактора научного и технического прогресса отмечается Ю. А. Лебедевым с соавторами [9]. Поэтому нами методом дифференциального термического анализа (ДТА) были изучены фазовые и релаксационные переходы (плавление, кристаллизация, испарение, стеклование) в ряде образцов CO₂-экстрактов побегов сосны с целью возможного использования температур указанных пере-

ходов в качестве реперных при сопоставлении различных партий полученного продукта. Кроме того, хроматографическими и спектральными методами был исследован качественный и количественный состав CO_2 -экстрактов.

Сосна — одно из лекарственных растений, имеющее древнюю традицию использования в медицине. По фитонцидной активности она превосходит многие виды древесных пород. Древесная зелень сосны очень богата витаминами как в количественном, так и в качественном отношении [10]. Известно, что побеги древесной зелени, лишенные хвои, почти на 70 % состоят из молодой коры, а следовательно, должны содержать значительные количества физиологически активных веществ, наличие которых характерно для живых клеток. Очевидно, что побеги древесной зелени являются источником БАВ. Среди важных соединений древесной зелени сосны наибольшее значение имеют витамины, растворимые в органических растворителях, а значит и в диоксиде углерода, например, токоферол (витамин Е) и витамины группы К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию побегов сосны проводили при $T = 313 \text{ К}$ и давлении $P = 15,0 \text{ МПа}$ по запатентованной технологии [11] на установке марки УЭН, разработанной научно-производственной компанией ЗАО «Биофит» (г. Нижний Новгород). Установка предназначена для производства сверхкритических углекислотных экстрактов из сырья растительного и животного происхождения при давлениях от 7,3 до 37 МПа, температурах от 304 до 333 К, с производительностью по сухому сырью 20 кг/ч. На CO_2 -экстракты из побегов сосны получены Санитарно-эпидемиологические заключения № 77.99.03.916.Б.000365.11.03 от 12.11.2003 г. и № 52.НЦ.04.915.П.000307.02.03 от 11.02.2003 г. (ТУ 9169-002-57168736-03 и 9154-001-57168736-2002). По органолептическим показателям углекислотные экстракты из побегов сосны являются густой мазеобразной массой при комнатной температуре с характерным хвойным запахом и цветом от желтого до темно-зеленого. Плотность углекислотных экстрактов составляет $1,00 \div 1,03 \text{ г/см}^3$. Кинематическая вязкость, определенная на капиллярном вискозиметре ВПЖ при 323 К, равна $900 \div 1400 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Для исследования качественного и количественного состава CO_2 -экстрактов из побегов сосны использовали различные методы анализа. Для определения каротиноидов и хлорофилла (ГОСТ 21802-84) — фотометрический; компонентного состава жирных, смоляных кислот и нейтральных липидов (ГОСТ 21533-76, ГОСТ 30418-96, ГОСТ Р51483-99) — газожидкостную хроматографию (ГЖХ); витамин Е — по ГОСТ Р 50928-96.

С целью исследования полного группового состава CO_2 -экстрактов из побегов сосны их предварительно разделяли на нейтральную и кислотную части. Нейтральные вещества разделяли методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия последовательным элюированием растворителями в порядке повышения их полярности. Были получены следующие фракции: углеводороды, карбонильные соединения (альдегиды, кетоны), спирты и полифункциональные соединения. Контроль за разделением нейтральных веществ и определение принадлежности выделяемых фракций осуществляли методом тонкослойной хроматографии с использованием специфических реакций на ту или иную группу соединений. Во избежание разложения каждую фракцию упаривали и доводили до постоянной массы в вакууме при $313 \div 323 \text{ К}$.

Для определения наличия связанных кислот (в виде эфиров) анализируемую пробу предварительно омыляли щелочью. С этой целью ее растворяли в спирте и водно-спиртовой раствор кипятили с КОН на водяной бане с обратным холодильником. Омыленную пробу далее разделяли на нейтральную и кислотную части.

Нейтральные вещества из водно-спиртового раствора удаляли экстракцией бензолом. Затем их выделяли из бензольных экстрактов, отгоняя бензол, и определяли массовую долю в процентах. Хроматограммы нейтральных веществ получали на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором (ДИП). Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм, насадка — 5 % SE-30 на Хроматоне N-AW-DMDS в режиме программирования температуры колонки $388 \div 423 \div 473$ К со скоростью 2 К/мин, температура испарителя — 523 К, скорость газа-носителя (гелия) — $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В состав нейтральных веществ, выделенных химическим путем, входят монотерпеновые, сесквитерпеновые углеводороды, спирты, альдегиды, сложные эфиры, дитерпеноиды и т.д. Полностью идентифицировать нейтральные соединения не удалось.

Для анализа газохроматографическим методом жирных и смоляных кислот в экстрактах их водно-спиртовой раствор обрабатывали гидроксидом тетраметил-аммония (ТМА). ТМА-соли жирных и смоляных кислот распадались в испарителе хроматографа при 563 К, и образовавшиеся метиловые эфиры кислот разделяли методом ГЖХ.

Использовали хроматограф «Цвет-500» с ДИП. Длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм; сорбент — 6 % полидиэтиленгликольсукцината на Хроматоне N-AW-DMCS зернением $0,20 \div 0,25$ мм в режиме программирования температуры колонки $423 \div 448 \div 473$ К со скоростью 2 К/мин, температура испарителя — 563 К, скорость газа-носителя (гелия) — $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость водорода — $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость воздуха — $300 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Массовую долю кислот рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали маргариновую кислоту (C_{17}), по формуле

$$C_1 = \frac{K_i \cdot S_i \cdot m_{\text{ст}} \cdot k}{S_{\text{ст}} \cdot m_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где S_i , $S_{\text{ст}}$ — площади пиков определяемого компонента и вещества-стандарта, мм^2 ; $m_{\text{ст}}$, $m_{\text{пр}}$ — масса стандарта и масса пробы, г; k — чистота стандарта, %; K_i — градуировочный коэффициент определяемого компонента относительно вещества-стандарта.

Компоненты метиловых эфиров жирных и смоляных кислот идентифицировали по искусственным смесям индивидуальных жирных и смоляных кислот.

Для определения содержания каротиноидов приготовили стандартный раствор Русселя, растворив 0,0360 г химически чистого трижды перекристаллизованного двуххромовокислого калия в 100 см^3 дистиллированной воды. Оптическая плотность стандартного раствора Русселя, определенная на фотоэлектроколориметре типа КФК-2МП при $\lambda = 440$ нм (синий светофильтр) и толщине поглощающего слоя 1 см, соответствует раствору каротина с концентрацией $2,08 \text{ мкг}/\text{см}^3$. Разбавляя стандартный раствор Русселя и определяя оптическую плотность полученных растворов, построили градуировочный график зависимости оптической плот-

ности от содержания каротина в образце (мкг/см^3). Раствором сравнения служил петролейный эфир.

Для определения содержания производных хлорофилла приготовили стандартный раствор Гетри, растворив $2,8500 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $10,0000 \text{ г}$ дихромовокислого калия в 1000 см^3 дистиллированной воды. При этом предварительно в мерную колбу на 1000 см^3 наливали 100 см^3 водного раствора аммиака (7 % мас.), затем вносили соли и доводили раствор до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность стандартного раствора Гетри, определенная на фотоэлектроколориметре типа КФК-2МП при $\lambda = 670 \text{ нм}$ (красный светофильтр) и толщине поглощающего слоя 1 см, соответствует раствору водорастворимых производных хлорофилла с концентрацией 85 мкг/см^3 . Разбавляя стандартный раствор Гетри и определяя оптическую плотность полученных растворов, построили градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания производных хлорофилла в образце (мкг/см^3). Раствором сравнения служил ацетон.

ДТА в области $80 \div 400 \text{ К}$ проводили на приборе, конструкция которого и методика работы описаны в статье [12]. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. В качестве эталона использовали кварц. Навески образца и эталона составляли $\sim 0,3 \text{ г}$. Температуру образца и разницу температур между образцом и эталоном измеряли хромель-копелевой термопарой. Погрешность определения температуры составляла $0,5 \text{ К}$. Скорость нагрева в опытах была 5 К/мин . Все образцы первоначально охлаждали со скоростью $\sim 20 \text{ К/мин}$ от комнатной температуры до 80 К , затем при нагревании регистрировали ДТА-кривые на двухкоординатном самописце. Для определения содержания летучих компонентов в экстрактах образцы после первого прогрева до 400 К вакуумировали непосредственно в термической камере прибора ДТА. Затем охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Уменьшение массы образца соответствовало содержанию летучих компонентов в нем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты количественного химического анализа макро- и микроэлементов в экстракте побегов сосны, определенные спектральными методами, представлены в таблице 1. Ввиду того, что в состав углекислотных экстрактов побегов сосны входит большое количество разнообразных по химической природе компонентов, не удалось полностью идентифицировать и количественно проанализировать все эти соединения.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что спектр фракции углеводородов содержит полосы поглощения $2920, 2960, 2850, 1380, 1460 \text{ см}^{-1}$, характерные для С—Н колебаний. ИК-спектр карбонильных соединений содержит полосы поглощения $1730, 1250 \text{ см}^{-1}$, характерные для С=О групп. Спектр спиртов содержит полосы поглощения $1730, 1250, 1040 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям С=О и О—Н групп спиртов и эфирспиртов.

Компонентный состав кислот и нейтральных веществ, полученных после омыления, представлен в таблице 2. Как видно из таблицы 2, экстракт содержит $\sim 30 \%$ нейтральных веществ и $\sim 60 \%$ кислот. Методом ГЖХ идентифицировали 9 высших жирных и 10 смоляных кислот в углекислотных экстрактах побегов сосны (таблица 3). Максимальное количество витамина F составляет $3,22 \%$, а витамина E — $10 \div 50 \text{ мг/100 г}$.

*Состав и физико-химические свойства
экстрактов из побегов сосны, полученных сверхкритической флюидной экстракцией*

Таблица 1

**Результаты химического анализа макро- и микроэлементов
в CO₂-экстракте из побегов сосны**

№	Элемент	Метод спектрального анализа	Результат, мг/кг	Погрешность методики, %
1	Кальций	Атомно-абсорбционный	0,00057	10
2	Натрий		0,0025	10
3	Калий		0,00052	10
4	Алюминий	Атомно-эмиссионный	2,60	25
5	Железо		65,0	25
6	Медь		0,25	25
7	Марганец		0,10	25
8	Никель		0,13	25
9	Магний		1,20	25
10	Хром		0,30	25
11	Олово		0,065	25
12	Молибден		< 0,40	25
13	Ванадий		< 0,10	25
14	Свинец		0,10	25
15	Бор		0,18	25

Таблица 2

**Результаты количественного разделения углекислотного экстракта
из побегов сосны**

Выделенная фракция	Массовая доля, %	
	До омыления	После омыления
Нейтральные вещества	31,0	24,5
<i>В том числе</i>		
углеводороды	1,21	1,22
карбонилсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, сложные эфиры)	7,00	2,82
спирты	14,32	16,12
полифункциональные соединения	3,41	2,21
Свободные кислоты	61,7	65,6
<i>В том числе</i>		
высшие жирные	6,74	10,74
смоляные	51,86	46,06
окисленные	3,10	8,80

Таблица 3

Компонентный состав высших жирных и смоляных кислот, входящих в углекислотные экстракты из побегов сосны

Высшие жирные кислоты	Содержание, % мас.	Смоляные кислоты	Содержание, % мас.
11-метилдодекановая	0,05–0,08	Пимаровая	0,32–2,48
Миристиновая	0,06–0,38	Сандаракопимаровая	1,20–4,05
Пальмитиновая	0,73–3,15	Пальюстровая и лево-пимаровая	7,29–17,06
Стеариновая	0,19–0,90		
Олеиновая	0,21–2,07	Изопимаровая	0,20–0,96
Линолевая	0,54–1,81	Абиетиновая	0,70–4,55
Арахидиновая	0,17–1,12	Дегидроабиетиновая и неоабиетиновая	21,55–37,90
Линоленовая	0,10–0,98	Всего:	39,86–67,58
Бегеновая	0,10–0,94		
Всего:	2,45–8,37		

Также методом ГЖХ было определено содержание монотерпеновых углеводов (таблица 4) и нейтральных соединений (таблица 5) в экстрактах побегов сосны. Основную часть нейтральных веществ составляют спирты и карбонилсодержащие соединения. Омыляемая часть нейтральных веществ представляет собой сложные эфиры высших жирных кислот. Экстракты из побегов сосны имеют высокие значения кислотного числа (74 ÷ 119 мг КОН/г) и относительно малые значения эфирного числа (15 ÷ 60 мг КОН/г).

Таблица 4

Компонентный состав монотерпеновых углеводов, входящих в углекислотные экстракты из побегов сосны

Монотерпеновые углеводороды	Содержание, % мас.
циклофенхен	0,01–0,06
γ-фенхен	0,01–0,06
α-пинен	0,18–0,48
камфен	0,01–0,15
β-пинен	0,01–0,10
β-мирцен	0,01–0,19
α-терпинен	0,01–0,18
Δ ³ -карен	0,10–0,62
терпинолен	0,04–0,55
Всего:	0,50–2,60

Содержание каротиноидов, определенное фотометрическим методом, колебалось в СО₂-экстрактах от 18 до 35 мг/100 г, а хлорофилла — от 140 до 162 мг/100 г экстракта.

Нами был проведен ДТА в области 80 ÷ 400 К четырех образцов СО₂-экстрактов, полученных в разное время, с целью изучения воспроизводимости температур переходов. У образцов различались плотность в интервале от 1,00 до 1,03 г/см³ и кинематическая вязкость от 900 до 1400 мм²/с. На термограммах всех образцов проявлялись одинаковые релаксационные и фазовые переходы. В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы одного из изученных образцов СО₂-экстракта из побегов сосны. При первоначальном прогреве у данного образца, как и у других, проявляется релак-

сационный переход (T_{c1}) эндотермического характера в интервале 240÷255 К (рис. 1, кривая 1). Затем при 273 К проявляется эндотермический пик плавления фазы воды и еще один релаксационный переход (T_{c2}) в интервале 300÷320 К, после чего два эндотермических пика с экстремумами при ~355 и 380 К. При этом наблюдалась потеря массы образца от 6 до 20 % мас. Это указывает на то, что последние два пика относятся к испарению воды и некоторых летучих органических соединений, причем вода не растворяется в компонентах экстракта. По-видимому, и составные части экстракта также не растворяются в воде, т.к. ее температура плавления не понижается.

После испарения летучих компонентов образцы охлаждались и вновь проводился ДТА (рис. 1, кривая 2). На термограмме отсутствуют пики, соответствующие плавлению и испарению воды, сохраняются сигналы, соответствующие релаксационным переходам в интервалах 240÷255 К и 300÷320 К и появляются еще два сигнала (T_{c3}) и (T_{c4}) со средними температурами 353 и 378 К в области пиков испарения. Зарегистриро-

Таблица 5

Компонентный состав нейтральных соединений, входящих в углекислотные экстракты из побегов сосны

Нейтральные соединения	Содержание, % мас.
Лонгифоллен	6,71
Кадинол	4,93
Цис-абиенол	8,78
Изоабиенол	11,50
Метилизопимарат	3,22
Метилдегидроабиетат	7,60
Абиетинол	3,27
Неоабиетинол	1,81
Нонакозанол-10	8,06
β -ситостерин	16,97
Неидентифицированные соединения	19,50

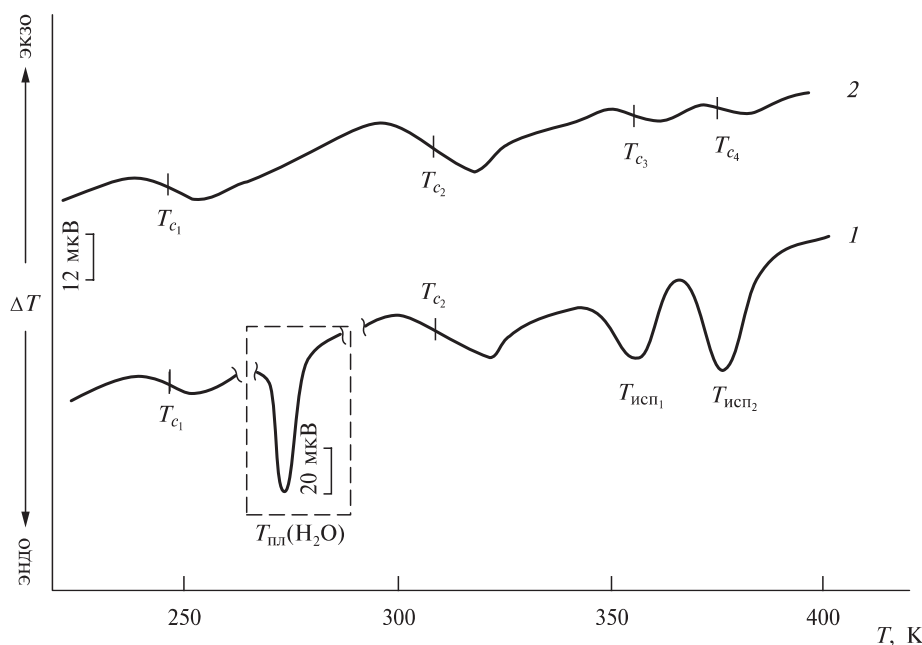


Рис. 1. Термограммы образца CO_2 -экстракта из побегов сосны:
1 — первый прогрев; 2 — повторный прогрев после испарения воды

ванные релаксационные переходы следует отнести к расстеклованию компонентов, входящих в состав экстрактов [13–18].

Для определения количества воды в изученных образцах был применен разработанный в лаборатории термохимии НИИ химии ННГУ способ, основанный на измерении площади пика плавления водной фазы [19]. Для калибровки использовали дистиллированную воду, удельная энтальпия плавления (Δh) которой равна 333,79 Дж/г [20]. Как известно [21], площадь эндотермического пика (S) на термограмме пропорциональна количеству энергии (q) в форме теплоты, поглощаемой массой расплавленной воды в образце [$m(\text{H}_2\text{O})$]. Поэтому можно записать

$$\Delta h \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = q = K \cdot S, \quad (2)$$

где K — коэффициент пропорциональности, характеризующий термические характеристики установки. Коэффициент K можно определить путем калибровки по дистиллированной воде:

$$K = \frac{\Delta h \cdot m_0}{S_0}, \quad (3)$$

где m_0 — масса дистиллированной воды; S_0 — площадь пика плавления дистиллированной воды. Тогда

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_0 \cdot S}{S_0}. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены участки термограмм в температурном интервале плавления дистиллированной воды (*а*) и воды в четырех образцах (*б*) эксперимен-

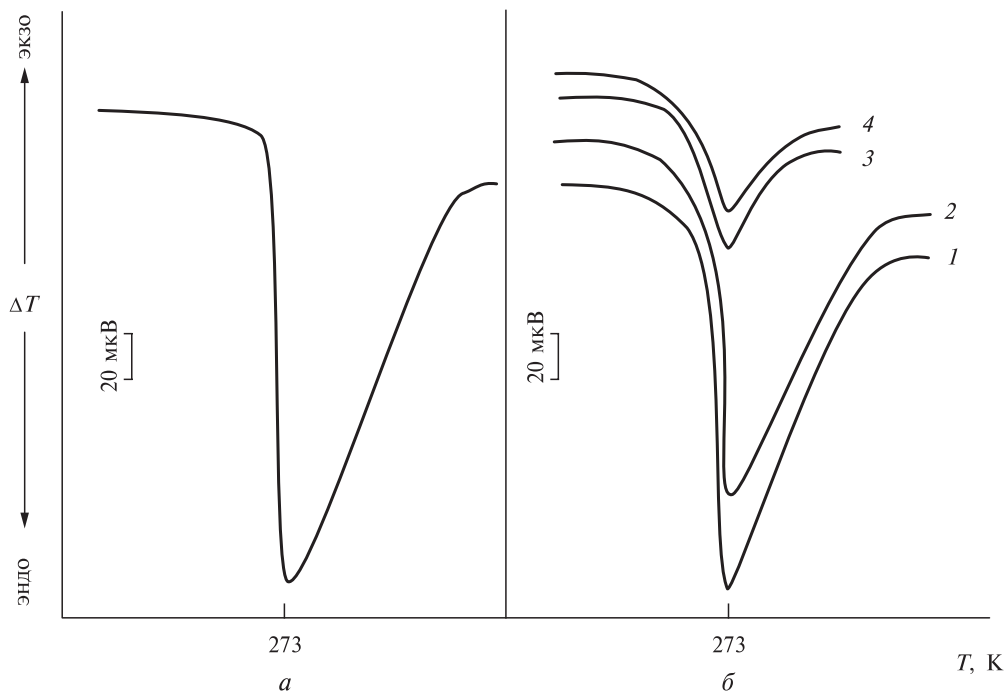


Рис. 2. Эндотермические пики плавления дистиллированной воды (*а*) и воды в образцах CO_2 -экстрактов из побегов сосны (*б*)

Определение содержания воды в экстрактах из побегов сосны

Характеристика	H ₂ O дист.	Экстракт 1	Экстракт 2	Экстракт 3	Экстракт 4
Масса образца, г	0,1986	0,2149	0,3591	0,2668	0,2274
Площадь пика, г	0,1671	0,1012	0,0957	0,0231	0,0223
Масса воды в образце, г	0,1986	0,1203	0,1149	0,0267	0,0273
Содержание H ₂ O, % мас.	100	56	32	10	12

тальных партий CO₂-экстрактов побегов сосны, содержавших различное ее количество. Проведя расчеты по приведенным выше формулам (1) – (3), получили содержание воды в образцах (таблица 6). Источниками воды в CO₂-экстрактах могут быть как исходное растительное сырье, так и используемая углекислота. Поэтому чистота CO₂ имеет большое значение.

Таким образом, в изученных образцах экстрактов из побегов сосны наблюдаются релаксационные переходы типа расстеклования ($T_{c_1} = 247$ К и $T_{c_2} = 309$ К), которые воспроизводятся и на температуры которых не влияет присутствующая в образцах вода. Температуры данных переходов можно использовать в качестве реперных при стандартизации образцов CO₂-экстрактов побегов сосны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 08-03-97052p_поволжье_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тутельян В.А., Суханов Б.П., Австриевских А.Н., Поздняковский В.М.* Биологически активные добавки в питании человека (оценка качества и безопасности, эффективность, характеристика, применение в профилактической и клинической медицине). Томск: Изд-во НТЛ, 1999.
2. *Боголицын К.Г.* Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 6. С. 105.
3. *Пичугин А.А., Тарасов В.В.* Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2412.
4. *Кустов Л.М., Белецкая И.П.* Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 6. С. 3.
5. *Касьянов Г.И., Криулин В.П., Леончик Б.И.* Техника и технология производства CO₂-экстрактов. М.: АгроНИИТЭИПП, 1992.
6. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007.
7. *Латин Н.Н., Банашек В.М.* Масла и жиры. 2003. № 1. С. 6.
8. *Шелдон Р.А.* Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 6. С. 74.
9. Роль термодинамики как основы развития фундаментальных исследований, стандартизации и технологий / Под ред. Ю.А. Лебедева. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
10. *Касьянов Г.И.* Жидкая двуокись углерода как экстрагент душистых и биологически активных веществ растительного сырья. Краснодар: Изд-во Краснодарского краевого правления НТО Пищевой промышленности, 1980.
11. Патент РФ 2264442 (2005).
12. *Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А.* Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. Горький: Изд-во ГГУ, 1978. Вып. 7. С. 88.
13. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1968. С. 193.
14. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya., Khlystova T.B., Moseyeva Ye.M., Maslova V.A.* Acta Polym. 1983. Bd. 34. N. 8. S. 482.

В. Ф. Урьяш, А.Е. Груздева, Н.Ю. Кокурина, Н.В. Гришатова, А.В. Урьяш, И.Г. Карпова

15. *Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlystova T.B.* Thermochim. Acta. 1985. Vol. 93. P. 409.
 16. *Бартнев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
 17. *Perez J.* Высокмолек. соедин. 1998. Т. Б40. № 1. С. 102.
 18. *Урьяш В.Ф.* Дис. на соиск. уч. степ. д-ра хим. наук. Н. Новгород: НИИ химии ННГУ, 2005.
 19. Патент РФ 1814058 (1993).
 20. Вода и водные растворы при температуре ниже 0 °С / Под ред. Ф. Франкс. Киев: Наукова думка, 1985. С. 25.
 21. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М.: Наука, 1969.
-
-

COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EXTRACTS FROM PINE-TREE SHOOTS OBTAINED BY SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

¹V. F. Uryash, ²A. E. Gruzdeva, ¹N. Yu. Kokurina, ²N. V. Grishatova,
³A. V. Uryash, ²I. G. Karpova

¹*Lobachevsky Research Institute of Chemistry Nizhni Novgorod State University,
Nizhni Novgorod, Russia*

²*Joint-Stock Company «Biofit», Nizhni Novgorod, Russia*

³*Mount Sinai Medical Center, Department of Research, Miami Beach, Florida, USA*

Photometric, chromatographic and spectral methods are employed to investigate qualitative and quantitative composition of extracts from pine-tree shoots obtained by CO₂-fluid extraction. Phase and relaxation transitions and water content in extracts are studied using differential thermal analysis in the range of 80÷400 K.

Key words: pine-tree shoots, supercritical fluid extraction, qualitative and quantitative composition, differential thermal analysis, phase and relaxation transitions.
