МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнёва»**

На правах рукописи

Федоров Владимир Сергеевич

ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОЭТАНОЛАМИНА: ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНОГО ЭКСТРАКТА И УТИЛИЗАЦИЯ ОДУБИНЫ

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
Рязанова Т. В.

Красноярск – 2025

Содержание

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 5

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1 КОРА ХВОЙНЫХ ПОРОД. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 14

1.1 Направления использования коры хвойных пород 15

1.2 Компонентный состав коры хвойных пород 18

1.3 Экстрактивные вещества коры хвойных пород и способы их извлечения 20

1.4 Танины. Виды, свойства и использование 28

1.5 Получение дубильных экстрактов из коры хвойных пород 34

1.6 Использование твердого остатка после экстракции 44

1.7 Микробиологическая переработка лигноуглеводных материалов 46

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 56

2.1 Характеристика объектов и схема исследования 56

2.2 Компонентный состав коры хвойных пород и одубины до и после биоконверсии 58

2.3 Разработка условий процесса экстракции 58

2.4 Определение содержания суммы флавоноидов 60

2.5 Определение общего содержания полифенолов 60

2.6 Определение молекулярно-массового распределения компонентов экстрактов 61

2.7 Анализ экстрактов методом ЯМР-спектроскопии 62

2.8 Твердофазное культивирование 63
2.9 Определение ростовых параметров грибов..... 63
2.10 Определению белка по методу Къельдаля 64
2.11 Термический анализ субстратов до и после биоконверсии..... 64
2.12 ИК-Фурье спектроскопия МЭА-экстрактов и субстратов до и после биоконверсии 65
2.13 Получение опытных партий дубильного экстракта и кормового продукта для апробации у потенциальных потребителей 66
2.14 Определение температуры свариваемости мехового полуфабриката.. 67
2.15 Определение физико-химических показателей мехового полуфабриката 68
2.16 Определение устойчивости окраски к истиранию окрашенных растительными экстрактами текстильных материалов..... 68
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 71
3.1 Компонентный состав коры хвойных пород..... 71
3.2 Экстракция коры с использованием моноэтаноламина 73
3.3 Исследование влияния продолжительности хранения и концентрирования на свойства МЭА-экстрактов..... 79
3.4 Компонентный состав одубины коры хвойных пород..... 99
3.5 Биоконверсия одубины коры хвойных пород 101
ГЛАВА 4 ПОЛУПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ ХВОЙНЫХ 112
4.1 Испытания дубильных и красильных свойств растительных экстрактов 112
4.2 Проверка красящих свойств растительных экстрактов 117

4.3 Получение и изучение компонентного состава опытной партии кормового продукта 120

4.4 Апробация кормовой добавки в условиях научно-хозяйственного опыта 124

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД 128

5.1 Основные технико-экономические показатели производства 133

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 136

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 139

ПРИЛОЖЕНИЕ А 169

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 171

ПРИЛОЖЕНИЕ В 175

ПРИЛОЖЕНИЕ Г 179

ПРИЛОЖЕНИЕ Д 186

ПРИЛОЖЕНИЕ Е 187

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Активация – сырьё, подвергнутое гидродинамическому воздействию

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГПХ – гельпроникающая хроматография

ДЗ – отработанная древесная зелень

ИК, ИКФС – инфракрасная спектроскопия; ИК-Фурье-спектроскопия

КОДВМ – кормовая осахаренная древесноволокнистая масса

м.д. – миллионные доли

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

МЭА – моноэтаноламин

МЭА-экстракт – экстракт, полученный с использованием моноэтаноламина

ОЛ – одубина лиственницы

ОЛ+40 – комбинированный субстрат на основе одубины лиственницы с содержанием опилок 40 %

ОС – одубина сосны

ОС+40 – комбинированный субстрат на основе одубины сосны с содержанием опилок 40 %

ПАВ – поверхностно-активные вещества

СВ – сухие вещества

СФ – сумма флавоноидов

Субстрат 50/25/25 – субстрат, содержащий 50 % одубины, 25 % свежих и 25 % выдержанных древесных опилок сосны

ТГА – термогравиметрический анализ

ТРС – общее содержание полифенолов

Ц – цеолит

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ЭВ – экстрактивные вещества

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Деревообрабатывающая промышленность по количеству получаемых отходов стоит на одном из первых мест. На протяжении многих десятилетий лесопромышленники ищут способы их максимально эффективной утилизации, выгодной с экономической и технической точек зрения, а также полезной для экологии. Правительство Российской Федерации подчеркивает необходимость создания условий перехода промышленных предприятий на замкнутый цикл и грамотного обращения с отходами. Именно замкнутый цикл, при котором отход превращается в сырье для другого производства, воплощает принцип безотходных технологий.

Кора, образующаяся в результате лесопереработки, относится к крупнотоннажным отходам, доля которых на предприятии составляет в среднем 10–15 % от общего объёма древесного сырья. Такие объёмы накопления делают целесообразным рассмотрение её вовлечения в дальнейшую технологическую цепочку с целью утилизации и получения ценной продукции. Тем не менее, правильная переработка помогает задействовать этот полезный вид отхода по максимуму и получить уникальные, ценные компоненты. На сегодняшний день наиболее перспективное направление – химическая переработка, и особое внимание привлекают экстрактивные вещества коры, среди которых важное значение имеют фенольные соединения, обладающие биологической активностью и дубящей способностью. Вещества фенольной природы, так называемые танины, широко используются в кожевенной промышленности. Но в настоящее время наблюдается дефицит растительных дубителей, котрый частично компенсируется импортом растительных экстрактов из Португалии и Латинской Америки.

Дефицит качественных дубильных экстрактов во многом обусловлен ограничениями традиционных методов их получения, при которых в качестве экстрагирующего агента используется вода. Такие технологии характеризу-

ются низким выходом экстрактивных веществ и невысокой доброкачественностью продукта, что подчёркивает актуальность поиска альтернативных решений. Кроме того, традиционные методы сопровождаются высоким расходом воды и продолжительным временем обработки, что снижает общую промышленную эффективность процесса. Они также предъявляют повышенные требования к сырью, что приводит к увеличению затрат, усложняет утилизацию отходов и усиливает техногенную нагрузку на окружающую среду.

Ключевым элементом предлагаемой в диссертационной работе технологии переработки коры является использование высокоэффективного экстрагирующего агента – водного раствора моноэтаноламина (МЭА). Применение данного экстрагента обеспечивает значительное, по сравнению с известными экстрагентами, повышение выхода целевых компонентов, прежде всего соединений полифенольной природы, за счёт его уникальных физико-химических свойств: высокой нуклеофильности, амфифильной структуры, способности к комплексообразованию и водородному связыванию. Это позволяет осуществлять более полное и селективное извлечение веществ полифенольного комплекса.

Введение МЭА в состав экстрагента не только интенсифицирует процесс экстракции, но и позволяет получать дубильный экстракт в жидкой форме, обладающий антиоксидантными и антимикробными свойствами, что, в свою очередь, упрощает технологическую схему за счёт исключения стадий облагораживания. Это приводит к снижению материалоёмкости оборудования, сокращению затрат на реагенты и энергоносители, а также повышению экономической эффективности производства.

Дополнительным технологическим преимуществом является внедрение аппаратов кавитационного типа, совмещающих стадии измельчения и экстракции. Применение подобного оборудования способствует сокращению продолжительности технологического цикла и увеличению выхода ценных компонентов. Высокая эффективность экстракции существенно изменяет порисую структуру коры, а также снижает остаточное содержание экстрктив-

ных веществ в твёрдой фракции, что расширяет возможности её дальнейшего использования, в том числе в качестве сырья для биотехнологической переработки, например при производстве кормов.

Таким образом, модернизация технологии переработки коры с получением дубильного экстракта, включающая использование моноэтаноламина в составе экстрагента и применение аппаратов кавитационного типа, способствует повышению экономической и экологической эффективности процессов. Эти меры не только позволяют улучшить качество и увеличить выход экстракта, но и обеспечивают более полное и рациональное использование древесных отходов, включая их дальнейшую переработку в продукцию с высокой добавленной стоимостью.

Изложенные в диссертации результаты исследований получены в ходе выполнения работ по проекту «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» 2020-2023 гг. при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер темы FEFE-2020-0016).

Цель исследования: разработать технологию переработки коры хвойных пород с использованием водного раствора моноэтаноламина для получения дубильных экстрактов и биоконверсии твёрдого послеэкстракционного остатка в кормовые продукты с последующей их апробацией у потенциальных потребителей.

В соответствии с поставленной целью исследования решались следующие **задачи:**

- изучить компонентный состав отходов окорки хвойных пород с целью обоснования их пригодности для переработки с использованием МЭА;

- установить влияние технологических факторов на выход и доброкачественность дубильного экстракта и разработать режим процесса экстракции коры водным раствором МЭА;

- исследовать состав экстрактов, установить срок годности их при хранении в жидкой форме, а также оценить пригодность использования в коже-

венном и текстильном производствах;

- изучить компонентный состав послеэкстракционного остатка (одубины) и установить возможность его использования для биоконверсии;

- исследовать химический состав продуктов биоконверсии одубины базидиомицетами и провести их апробацию в качестве кормового продукта;

- разработать технологическую схему опытного производства жидкой формы дубильного экстракта из коры хвойных пород с утилизацией одубины.

Объект исследования: переработка древесной коры хвойных пород.

Предмет исследования: предметом исследования является технология переработки коры хвойных пород (сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.)) включающая в себя такие технологические процессы как экстракция дубильных веществ с использованием моноэтаноламина и биоконверсия твердого остатка базидомицетами (штаммами PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius* и Gl4-16A *Ganoderma lucidum*).

Научная новизна: впервые получен дубильный экстракт из коры хвойных пород с использованием в качестве экстрагента водного раствора моноэтаноламина. Установлено, что данный способ позволяет получить экстракт с высоким уровнем доброкачественности (более 60 %) без применения стадий нейтрализации и ультрафильтрации, характерных для известной водно-щелочной экстракции.

Получены регрессионные уравнения, описывающие влияние технологических параметров на выход экстрактивных веществ и флавоноидов. Это позволило определить условия проведения процесса экстракции и повысить эффективность извлечения целевых компонентов.

Впервые с использованием спектральных и хроматографических методов анализа установлено, что химический состав МЭА-экстрактов коры хвойных представлен преимущественно фенольными соединениями олигомерной (полифенолы конденсированной природы) и мономерной (фенольные кислоты) природы и производными МЭА, образующимися в результате вза-

имодействия экстрагента с полифенольными соединениями, фрагментами лигнина и низкомолекулярными компонентами экстракта.

Впервые показано, что полученный в жидкой форме дубильный МЭА-экстракт обладает высокой стабильностью при хранении (в течение 12 месяцев) и пригоден для применения в кожевенно-меховом и текстильном производствах. Это позволило исключить из известной технологии стадии облагораживания и получения экстракта в твёрдой форме.

Установлена возможность использования послеэкстракционного остатка в качестве субстрата для получения кормового продукта, обогащенного белковыми веществами.

Практическая значимость работы. Разработанные технологические решения получения дубильного экстракта из коры хвойных с использованием МЭА позволяют модернизировать технологическую схему производства дубильного экстракта из коры хвойных и существенно расширить его сырьевую базу.

Полученные МЭА-экстракты коры сосны и лиственницы могут быть использованы в качестве дубильных агентов при обработке кожи и меха в кожевенной промышленности, а остаток после экстракции (одубина) – в качестве субстрата для получения кормовой добавки.

Результаты работы апробированы в производственных условиях: экстракты – ООО «МИП «ЭКОМ» (г. Улан-Удэ, Республика Бурятия); одубина – в ООО «Аксел» (Темниковский район, Республика Мордовия).

Методы исследования Исследование компонентного состава коры хвойных пород и продуктов их микробиологической переработки проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья и биохимии микроорганизмов.

Для установления состава экстрактов использовали методы исследования: спектрофотометрический метод (Ecoview УФ-3000); молекулярно-массовое распределение экстрактов определяли методом гель-фильтрационной эксклюзионной хроматографии с использованием ВЭЖХ

системы LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония); регистрацию ЯМР-спектров осуществлялась на спектрометре ЯМР AVANCE III 600 (Bruker, Ettlingen, Germany) для регистрации и обработки спектров использовали программное обеспечение Topspin 3.2 (Bruker, Ettlingen, Germany); ИК-спектроскопия (прибор ИК-Фурье спектрометр VERTEX 80V, Bruker Optics, Германия).

Уравнения регрессии и значения факторов процесса экстракции коры сосны получены при помощи пакета программы STATGRAPHICS® Centurion, для коры лиственницы применяли метод нелинейного программирования с использованием программы MathCad 14.

Для установления состава субстратов до и после биодеструкции использовали следующие методы: термогравиметрия (прибор TG 209 F1, NETZSCH, Германия), определение белка по Кьельдалю (UDK-159, «VELP Scientifica SRL», Италия.); ИК-спектроскопия (прибор ИК-Фурье спектрометр VERTEX 80V, Bruker Optics, Германия).

Определение качественных характеристик готового мехового полуфабриката и красильных свойств экстрактов проводили по методикам межгосударственного стандарта ГОСТ 4661-76.

Эксперименты выполняли в трех повторностях. Данные обрабатывали в Microsoft Excel, результаты соответствуют доверительной вероятности P = 0,95.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, планировании и непосредственном участии в проведении экспериментов, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н., доценту **Н. В. Гончаровой** (Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления) за оказанную помощь в исследовании экстрактов на МИП «ЭКОМ»; д.х.н. **Н. В. Ульяновскому**, ведущему научному сотруднику лаборатории химии природных соединений и биоаналитики ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени

М. В. Ломоносова за содействие в проведении исследований методами ГФЭХ и ЯМР-спектроскопии; к.б.н. **Е. А. Тютьковой** и инженеру **Л. К. Казарян** (лаборатория физико-химической биологии древесных растений, Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН) за проведение исследований методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии; директору ООО «Научно-технический центр «Химинвест» **В. П. Короткому**, а также д.с.-х.н., профессору, заведующему кафедрой зоотехнии имени профессора С. А. Лапшина Аграрного института ФГБОУ ВО «МГУ имени Н. П. Огарева» **Ю. Н. Прыткову** за проведение научно-хозяйственного опыта по изучению эффективности кормовой добавки.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов экспериментов обеспечена многократным повторением опытов и статистической обработкой данных, использованием современных методов физико-химического анализа и сертифицированного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на конференциях и симпозиумах. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Положения, выносимые на защиту. В рамках специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины п.2 «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки»; п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» на защиту выносится экспериментально-теоретическое обоснование технологии переработки древесной коры методом экстракции:

- результаты исследований химического состава коры сосны и лиственницы и экстрактов, полученных на их основе;
- уравнения регрессии процесса экстракции коры сосны и лиственницы

водным раствором МЭА;

- влияние сроков хранения экстрактов в жидкой форме на их доброкачественность;

- результаты испытаний полученного дубильного экстракта у потенциального потребителя;

- направления использования одубины и результаты испытания твердого остатка после экстракции коры сосны МЭА в качестве кормовой добавки;

- рекомендации по совершенствованию технологии получения дубильного экстракта из коры хвойных при использовании МЭА.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня. Международные научно-практические конференции: «Решетнёвские чтения» (Красноярск, 2020-2024 гг.); «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023, 2024 гг.); «Фундаментальные и прикладные науки сегодня» (Bengaluru, India, 2024 г.); «Инновационные технологии: кожа, мех, химические материалы, производство» (Москва, 2023 г.); «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование» (Улан-Удэ, 2021 г.). Всероссийские научно-практические конференции: «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2023, 2024 гг.); «Научное творчество молодежи - лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2023 г.); «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2022, 2023 гг.); «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Красноярск, 2022 г.); «Химия и технология растительных веществ» (Киров, 2022 г.); «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2022 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 228 наименований. Материал изложен на 198 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 26 таблиц и 6 приложений.

ГЛАВА 1 КОРА ХВОЙНЫХ ПОРОД. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Леса являются доминирующей наземной экосистемой на Земле, составляя 31 % от общей площади суши. Площадь лесов в мире составляет 4,06 милрд гав. Большая часть мировых лесов (54 %) расположена в Российской Федерации (815 млн га), Бразилии (497 млн га), Канаде (347 млн га), Соединенных Штатах Америки (310 млн га) и Китае (220 млн га), согласно данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО) за 2020 год [1].

Красноярский край покрыт лесами на 69,3 % и является одним из ведущих лесных регионов Российской Федерации. Общие лесные ресурсы Красноярского края составляют 164 млн га. Основные лесообразующие породы на территории края – хвойные; они занимают более 75,9 % покрытой лесом площади, что составляет 9,7 млрд м^3; на долю ели и пихты приходится 16,0 % (1,6 млрд м^3). Наиболее перерабатываемыми породами в Красноярском крае являются сосна обыкновенная и лиственница сибирская [2].

Ежегодный объем вырубки хвойных пород в Красноярском крае составляет 48,9 млн м^3. Общий вес используемой древесины от общего объема заготовленной древесины составляет 75 %. Доля коры 6-15 %, листвы 10-20 %. Крона, часть ствола, верхушка, ветки, пни, корни и часть листвы остаются на вырубке как отходы лесозаготовок. Количество таких отходов колеблется от 30 до 50 % от общей биомассы [3].

Растительные отходы, в частности кора, являются основным источником загрязнения окружающей среды. Миллионы тонн находятся в отвалах в течение многих лет, создавая дополнительную нагрузку на окружающую среду, поскольку кора медленно разлагается в естественных условиях. Летом отвалы коры представляют собой опасность возгорания. Кроме того, из хозяйственного оборота исключаются свалки. Сжигание коры нерентабельно

из-за ее низкой теплотворной способности, высокого содержания золы и влаги. При длительном хранении она частично разлагается с образованием фенольных соединений, которые смываются осадками и талой водой. Загрязнение окружающей среды этими соединениями может привести к нарушению биологического баланса между отдельными звеньями биогеоценозов и тем самым нанести большой ущерб народному хозяйству. В то же время кора дерева содержит ценные экстрактивные вещества, а крупнотоннажные отходы коры – огромный сырьевой ресурс для производства дорогостоящих химических продуктов. Проблема утилизации древесных отходов является слабым звеном комплексной переработки сырья.

На протяжении многих лет значительное внимание уделяется изучению химического (группового) состава коры хвойных деревьев, таких как ель, сосна, пихта и лиственница. В состав коры входят различные органические соединения, такие как танины, флавоноиды, липиды, смолы и эфирное масло. Эти компоненты обладают высокой биологической активностью и могут быть использованы в различных областях.

1.1 Направления использования коры хвойных пород

Кора хвойных пород – ценный природный ресурс, который широко используется в различных отраслях промышленности и медицины.

Кора успешно используется как инновационное сырье для создания эффективных экологически чистых изоляционных материалов [4]. Водные экстракты коры могут успешно применяться в производстве клея [5]. Гидроксильные группы фенольных веществ взаимодействуют с формальдегидом и образуют связующую основу, которая используется для производства водостойких древесно-стружечных плит (ДСП) и фанеры [6]. Известно, что для повышения огнестойкости композита кору лиственницы смешивают с глиной. Фитохимические вещества, полученные различными методами экстракции из коры хвойных, широко используются для синтеза термореактивных

полимеров [7]. Экстракты используют в качестве природных фотостабилизаторов для покрытия пленок на основе полиуретана [8]. Добавление экстракта коры в полиуретановый лак обеспечивает лучшую пропитку и блеск, по сравнению с коммерческим [9].

Кора может быть использована в новых лигноцеллюлозных композитах. Измельченная кора используется в качестве наполнителя в композитах на основе полимолочной кислоты, которые имеют более высокие показатели прочности и низкую влагостойкость по сравнению с композитами из полиэтилена высокой плотности. В термопластичных полимерах кору дерева можно рассматривать как наполнитель, что приводит к повышенной теплоемкости и теплопроводности [10].

Древесная кора – это лигнин-углеводный комплекс, который можно использовать в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов с поверхности загрязненных водоемов. Сосновую кору можно использовать для восстановления почвы и водных ресурсов, эффективно снижая подвижность загрязняющих веществ в почве и сводя к минимуму их попадание в водоемы и поглощение растениями [11].

Кора пихты используется для получения эффективных углеродных сорбентов с помощью термоупругой активации в присутствии гидроксида калия. Энтеросорбенты, полученные из измельченной коры пихты обработкой ее 1,5 % -м водным раствором NaOH и гексаном, обладают хорошими сорбционными свойствами [12]. Остаток коры хвойных пород после экстракции можно обработать модификаторами, например, жидкостью полиметилсалаксана ПМС-100 для увеличения сорбционной емкости. Гидрофобизированная кора используется для сбора проливов углеводородных масел и эмульсий. Максимальная эффективность гидрофобизации достигнута для коры лиственницы и сосны [13].

Модифицированный вид коры используется для очистки воздуха в качестве биофильтра, а также для очистки воды, что позволяет связывать ядовитые ионы свинца, кадмия, ртути и цинка [14].

Кору можно рассматривать как лигноцеллюлозные отходы [15], которые можно повторно использовать в качестве субстрата для анаэробной ферментации.

Использование коры в сельском хозяйстве для мульчирования снижает испарение влаги с поверхности почвы. Из-за продолжительности разложения мульчи почва требует меньше дополнительных искусственных удобрений; она также способствует аэрации [16].

Кора хвойных деревьев является источником биологически активных полифенолов, которые могут быть использованы в фармацевтике и в качестве природных антиоксидантов для различных применений [17]. Из хвойных растений получают биологически активные вещества, в частности полифенолы – дигидрокверцетин и дигидрокэмпферол [18]. Также возможно получение природного антиоксидантного комплекса на основе фенольных соединений, обладающего рядом свойств, таких как гепатопротектор, защита капилляров и антиоксидантная активность [19]. В настоящее время такой комплекс используется как биологически активная добавка (БАД) «Пикнолар». Имеются данные о возможности получения пектинов из коры лиственницы, которые используются в пищевой промышленности в качестве желирующего агента, а также в фармацевтических препаратах для удаления радионуклидов из организма человека [20].

Кора используется для получения веществ с бактерицидными и гидрофобными свойствами, например, воска, который широко используется в косметической промышленности. Кора лиственницы используется в народной медицине в виде экстрактов, обладающих мочегонными свойствами, а мази используются для заживления ран, а также при хронической экземе и псориазе [21].

Экстракты коры лиственницы могут быть использованы в качестве модифицирующего агента для получения пенопласта на основе мочевины для улучшения прочностных характеристик [22].

Экстракт коры используется для улучшения продуктивности живот-

ных, работы желудочно-кишечного тракта, усвоения питательных веществ и для модуляции микробиоты, предотвращая желудочно-кишечные расстройства и уменьшая всасывание вредных веществ [23, 24].

Конденсированный танин, полученный из коры лиственницы, используют для получения функциональных материалов для упаковки пищевых продуктов, защищенных от антиоксидантов и ультрафиолета. Результаты анализа показали, что композитные мембраны обладают хорошей антиоксидантной активностью [25].

Таким образом, кора хвойных пород является ценным природным ресурсом, который имеет широкий спектр применений в различных отраслях промышленности. Исследование химического состава коры и ее биологической активности позволяет расширить спектр использования этого природного материала и создать новые продукты с высокой добавленной стоимостью.

1.2 Компонентный состав коры хвойных пород

Относительный объем коры в стволе у разных хвойных пород следующий: лиственница 22-25 %, сосна 10-16 %, ель 6-13 %, кедр 6-10 %, пихта 11-19 %. С возрастом относительный объем коры уменьшается, а толщина ее уменьшается по направлению от комля к вершине. Ухудшение условий выращивания (чрезмерное увлажнение или иссушение почвы, снижение светового обеспечения и т. д.) приводит к уменьшению толщины корки [26, 27].

Кора дерева выполняет множество функций в течение жизни растения: сохраняет камбий, покрывает ствол, ветви и корни, тем самым защищая их от вредных внешних воздействий и микроорганизмов и предотвращая потерю воды, а также играет важную роль в случае пожаров. Огнестойкость коры зависит от ее толщины и влажности. Анатомия коры зависит от вида, возраста, места произрастания и экологии [28].

Кора дерева может считаться биологическим индикатором, поскольку из-за своей пористой структуры всегда подвержена загрязнению вредными

выбросами в атмосферу. Установлено, что на количественное содержание фенольных соединений, восков, дубильных и пектиновых веществ в коре лиственницы сибирской и даурской существенное влияние оказывают техногенные факторы. Повышенное содержание фенольных соединений свидетельствует о развитии защитных механизмов растений от неблагоприятных условий выращивания [29, 30].

Кора хвойных пород является обильным и недорогим отходом лесопромышленного комплекса, что позволяет использовать ее в качестве сырья для химической переработки. Выбор методов переработки определяется происхождением и количеством коры, ее влажностью, составом, формой и размером частиц коры, а также условиями ее хранения и транспортировки. Результаты исследования компонентного состава хвойных пород, приведены в таблице 1.1 [31, 32].

Таблица 1.1 – Компонентный состав коры хвойных пород

Компонент	Содержание, % а. с. в.			
	ель	лиственница	сосна	кедр
Зола общая	3,47	2,42	3,17	2,68
Экстрагируемые водой	4,58	11,80	6,30	4,92
Экстрагируемые спиртом	2,54	8,30	5,25	7,13
Всего экстрактивных	7,22	20,10	11,55	12,06
Целлюлоза	26,40	22,90	27,30	25,00
Лигнин Кенига	27,52	21,20	23,01	21,50
Легкогидролизуемые полисахариды	22,50	19,80	15,02	16,89
Трудногидролизуемые полисахариды	27,80	25,30	28,82	26,18

Результаты, приведенные в таблице 1.1, показывают, что химический состав коры лиственницы заметно отличается от коры других хвойных пород. В первую очередь это касается содержания экстрагируемых водой веществ. Содержание этих компонентов в коре лиственницы в 1,5-3,0 раза выше, чем в коре других хвойных пород. В то же время в ней низкое содержание легкогидролизуемых полисахаридов, в 1,5-2,0 раза ниже, чем у других.

Содержание экстрактивных веществ в коре сосны по сравнению с корой лиственницы в 2,0 раза меньше. Количество экстрактивных веществ, извлекаемых водой из коры сосны, обычно не так велико, так как в ней содер-

жатся смолы, которые не способны растворяться в воде. Содержание трудногидролизуемых полисахаридов, в том числе целлюлозы в сосновой коре выше, по сравнению с другими породами.

Кора ели отличается от коры других хвойных пород низким содержанием экстрактивных веществ и более высоким содержанием легкогидролизуемых полисахаридов. Содержание последних в коре ели в 1,5-2,0 раза выше, чем в других хвойных породах. Различия в содержании целлюлозы и лигнина Кенига менее значительны.

Содержание целлюлозы колеблется от 22,9 % (лиственница) до 27,3 % (сосна). Кора ели содержит больше лигнина Кенига на 4-6 %, чем другие хвойные.

Известно, что кора дерева намного богаче минеральными веществами по сравнению с древесиной. Кора хвойных содержит большое количество элементов, необходимых для роста тканей, за исключением азота и иногда фосфора. Результаты исследования минеральных веществ показывают, что зола содержит макро- и микроэлементы: Al (48-82 %), Mn (25-43 %), Mo (39-58 %), Ca (40-63 %), P (17-46 %), Mg (24-44 %), Zn (35-49 %), Cu (13-26 %), Fe (28-57 %), B (21-57 %), N (14-29 %), K (25-39 %), Ni (менее 1 %), Cr (менее 1 %), Pb (менее 1 %), Si (менее 1 %), Na (25-39 %) [33, 34].

Анализ литературных данных о компонентном составе коры хвойных пород свидетельствует о её характерной особенности – наличии высокого содержания экстрактивных веществ. Это делает древесную кору перспективным сырьём для их извлечения и дальнейшего использования. При этом важным аспектом является изучение компонентного состава коры, что позволяет понять её химическую природу и потенциал для практического применения.

1.3 Экстрактивные вещества коры хвойных пород и способы их извлечения

Экстрактивные вещества коры хвойных пород представлены различ-

ными классами: алифатическими и ароматическими углеводородами, полифенолами, дубильными веществами, жирными кислотами, стеринами, терпеноидами, моносахаридами, пектиновыми веществами и рядом других соединений [35].

Для извлечения компонентов из растительного сырья с помощью экстракции используются различные виды экстрагирующих агентов. В качестве экстрагента могут использоваться как полярные, так и неполярные растворители. Выбор экстрагирующего агента зависит от природы экстрагируемого вещества. Использование различных экстрагирующих агентов позволяет получать из коры биологически активные комплексы полифенольных соединений; которые характеризуются количественным преобладанием определенных фракций, а также различной физиологической активностью.

Силовое поле и гидродинамические условия существенно влияют на интенсивность процесса извлечения компонентов из растительного сырья. Процесс измельчения коры на этапе подготовки к переработке очень важен и сам по себе может определить способ дальнейшего использования этого сырья. Методы измельчения существенно влияют на количество разрушенных клеток и эффективность процесса экстракции [36-38].

Систематические исследования экстрактивных веществ коры впервые были проведены В. И. Шарковым в 1923-1940 гг. [39]. В основе их метода лежит выделение групп экстрактивных веществ, имеющих различную растворимость в органических растворителях и воде. При этом обработку измельченной коры ведут растворителями в порядке возрастания их полярности. Известно, что вещества фенольного характера экстрагируются в основном этилацетатом, ацетоном и эфиром. Этилацетат экстрагирует такие соединения как флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, катехины, стильбены, лейкоантоцианы. В составе экстрактивных веществ, выделяемых ацетоном, найдены ди- и тримеры процианидинов, флавоноиды, лейкоантоцианы, конденсированные фенольные соединения [40].

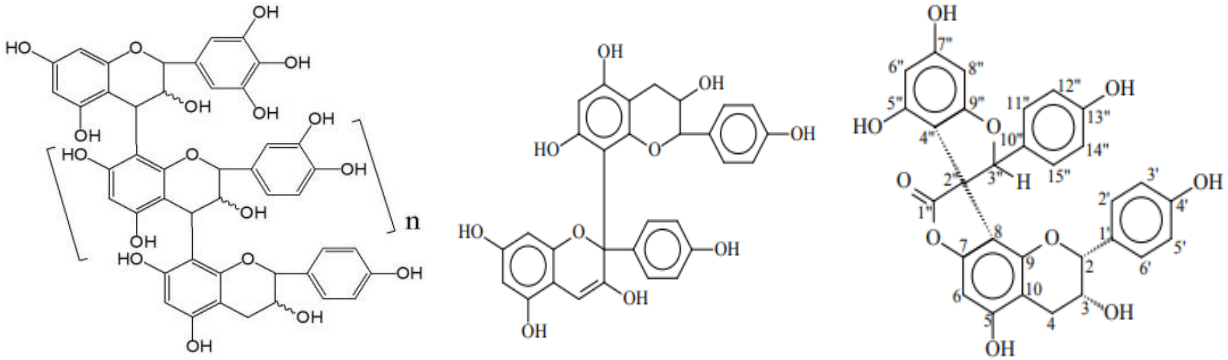
Например, в метанольном экстракте коры лиственницы преобладающей фракцией являются олигомерные и полимерные фракции флавоноидов. Олигомерная фракция состоит из модулей процианидина и пропеларгонидина. Бифлавоноиды пиро-типа присутствуют в олигомерных и полимерных флавоноидных соединениях в качестве структурных звеньев [41]. Таким образом, олигомерные и полимерные флавоноиды являются продуктом конденсации флаван-3-олов [(-) – эпиафзелехина, (+) – катехина, (-) – эпикатехина] и диммеров спиро-типа.

Олигомерные и полимерные проантоцианидины положительно влияют на сердечно-сосудистую систему (вазорелаксирующая активность), способны усиливать капиллярное кровообращение (микроциркуляцию), увеличивая проницаемость капилляров, и обладают высокой антирадикальной активностью [42]. Результаты исследований, проведенных группой авторов [43], показали, что кора хвойных пород содержит множество биологически ценных соединений, которые имеют хороший потенциал для использования в фармацевтической промышленности, а также в сельском и лесном хозяйстве.

Кора лиственницы представлена практически всеми классами флавоноидов, от флаванона нарингенина до биофлавоноидов, проантоцианидинов и конденсированных танинов [44].

Фенольный комплекс коры лиственницы представлен фенольными кислотами и их сложными эфирами; он содержит мономерные флавоноиды, спирофлавоноиды, а также олигомерные и полимерные флавоноидные соединения [45]. Также впервые, наряду с известными ранее связями C4–C8 и/или C4–C6 (1-2), в коре лиственницы были идентифицированы флавоноидные соединения спиро-типа (3) [44] (Рисунок 1.1).

Экстракты лиственницы содержат n-гидроксибензойную, виниловую, цис-, транс -п-кумариновую, цис-, транс-феруловую, протокатехиновую и кофейную кислоты, а также трансферулаты и транс-кумараты высших алифатических спиртов, в основном н-эйкозанол. [46, 47]. Стильбены, обнаруженные в коре, представлены ресвератролом и астрингенином, а гликозиды



1 2 3

Рисунок 1.1 – Структуры димеров коры лиственницы

стильбена представлены пицеидом и транс -астрингенин-3'- O- β- d- глюкопиранозидом. Широкий спектр соединений представлен группой флавоноидов: нарингенин, эриодиктиол, дигидрокэмпферол, дигидрокверцетин, кемпферол, кверцетин, кверцетин-3- O -арабинозид, кверцетин-3- O -рамнозид, (+) – эпиниа, -катехин, (-) – эпикатехин, лариксинол, олигофлавоноиды (процианидины) и полимерные флавоноиды (конденсированные танины). Впервые идентифицированы флавоноидные соединения спиро-типа: спиробифлавоноиды лариксидинола и ларизинола, тример-трифлариксинол. Спиробифлавоноиды также участвуют в образовании олигомерных и полимерных флавоноидных соединений (конденсированных танинов) вместе с мономерными флаван-3-олами [45].

Катехол, катехин, дигидрокверцетин, кверцетин, камферол, дигидромирицетин и ресвератрол были идентифицированы в спиртовом экстракте коры лиственницы с помощью масс-спектрометра [49].

Ранее проведенными исследованиями установлено, что кора лиственницы сибирской является прекрасным источником уникальных биологически активных фенольных соединений, количественное содержание которых может достигать 8–12 % от абсолютного сухого вещества. Фитокомплекс, выделенный из коры лиственницы, проявляет антиоксидантную активность в 1,5 раза выше, чем дигидрокверцетин [43]. Токсикофармакологическая оценка показала, что антиоксидантный комплекс, экстрагированный из коры

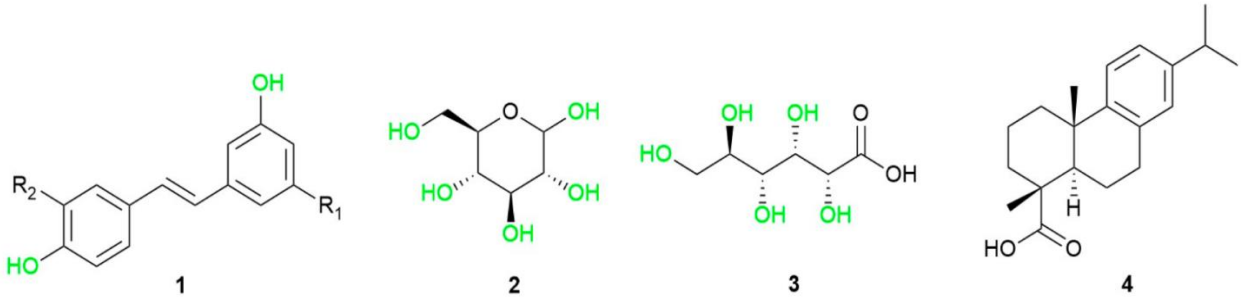
лиственницы этилацетатом, обладает выраженным капиллярноукрепляющим действием, превосходящим дигидрокверцетин.

К. И. Анисимова, изучая экстрактивные вещества коры лиственницы, установила, что конденсированные дубильные вещества содержатся в ацетоновой и этилацетатной фракциях [50].

В этилацетатных экстрактах луба лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) и луба лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii (Rupr.) Rupr.*) Идентифицировано 20 фенольных соединений, которые представлены фенольными кислотами, флавоноидами и стильбенами. Преобладающими соединениями в лубе исследуемых видов являются соединения с пирокатехиновым типом замещения ароматического кольца: трансастрингенин и его 3′- O- β- d- глюкопиранозид, + (-) катехин, кверцетин и его гликозиды, и во внешней коре (ритидоме) наибольшее количество соединений имеет п-гидроксифенильный тип замещения ароматического кольца. Впервые кверцетин-3- O-α- l- рамнопиранозид обнаружен в коре лиственницы. Стильбены, наличие которых установлено в лубе, в морщинке не обнаружено, спиробифлавоноиды в лубе отсутствуют [51].

Исследования количественного и качественного состава фенольных соединений в коре ели сибирской [26] выявили, что основными мономерами и фенольными экстрактивными веществами коры являются флавоноид дигидрокверцетин, стильбенгликозиды (изорапонтин и астрингин), а также олигомерные и полимерные фенольные соединения. Флавоноидные соединения из массы обессмоленного этилацетатного экстракта коры ели составляют 17-18 %, стильбены и стильбенгликозиды – до 28-30 %, олигомерные и полимерные фенольные соединения около 15 %. Олигомерные фенольные соединения коры ели сибирской состоят из строительных блоков стильбеновых гликозидов, в основном представленных изорапонтином и астрингином. Фенольный экстракт биологически активен, обладает антиоксидантными, противовоспалительными, противоопухолевыми, кардио- и нейропротекторными свойствами [52-54].

Проведенные исследования с применением различных способов экстракции [7] позволили идентифицировать соединения из коры ели обыкновенной. Наиболее распространенные структуры представлены на рисунке 1.2.



1 – стильбеноиды и стильбенгликозиды (вяжущий: R_1—бета-D-глюкозил, R_2—OH; *транс*-ресвератрол: R_1—OH, R_2—H; транс-изоргапонтин: R_1—β-D- глюкозил, R_2—OCH_3); 2 – D-глюкопираноза (глюкоза); 3 – глюконовая кислота; 4 – дегидроабиетиновая кислота.

Рисунок 1.2 – Структуры распространенных соединений в коре ели обыкновенной (*Picea abies*) [53]

Экстракционные вещества коры пихты сибирской представлены соединениями фенольного класса. Водный экстракт коры пихты обыкновенной обладает более высокой биоцидной активностью в отношении условно-патогенных и сапротрофных бактерий. Экстракт в основном содержит соединения кверцетина, дигидрокверцетина и кемпферола [55].

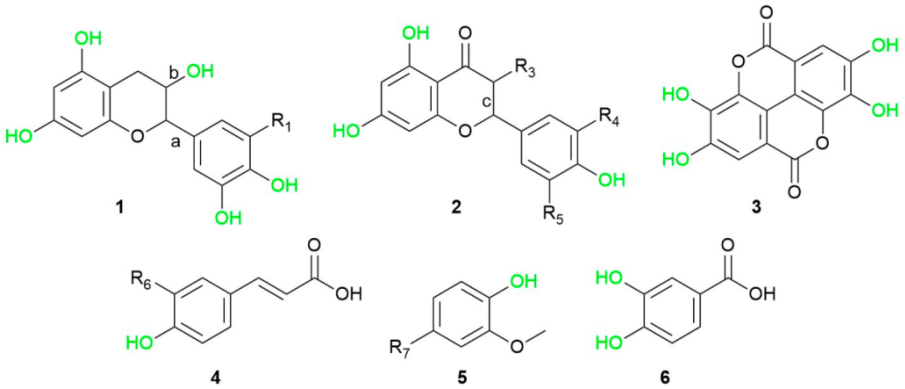
Экстрактивные вещества коры сосны изучены в меньшей степени, по сравнению с лиственницей и другими хвойными породами. Известно, что кора сосны также содержит фенолкислоты, флаваноиды (кемпферол, кверцетин, дигидрокверцетин), лигнаны, гликозиды стильбенов, а также димерные и тримерные флаваноиды.

Мономерный фенольный комплекс водно-щелочного экстракта в основном представлен фенольными кислотами: n-оксибен-зойная, n-кумаровая, кофейная (3,4-диоксикоровая), ванилиновая, феруловая и протокатехиновая (3,4-диоксибензойная) кислоты. n-кумаровая и феруловая кислоты представлены цис- и транс-изомерами. Олигомеры представлены в основном конденсированными танинами [56, 57].

В лубе сосны были обнаружены следующие соединения: фенольные кислоты, лигнаны, стильбенгликозиды (ресвератролозид и пиностильбенозид), флавоноиды (дигидрокверцетин, катехин и кемпферол гликозиды), а также димерные и тримерные флавоноиды.

Впервые у природных стильбенов гликозидирование в кольце В было установлено А. С. Громовой и соавторами для резвератролозида и пиностильбенозида, выделенных из луба сосны сибирской (*Pinus sibirica R. Mayr*) [58], позднее эти два гликозида были обнаружены и в лубе сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) [42]. Выделение из корней ревеня и установление строения соединения 3,4′,5-тригидроксистильбен-3′-O-β-D-глюкопиранозида впервые описано в работе [59]. В работах [58, 59] для установления места присоединения углеводного остатка в исследуемых стильбеновых гликозидах авторы использовали многостадийный химический метод. Современные методы ЯМР-спектроскопии позволяют получить однозначные данные о структуре этих соединений [47].

На рисунке 1.3 представлены структуры идентифицированных соединений различных видов сосны [7].



1 – флаван-3-олы (катехин: R_1—H, a, b—S, R (−)/R, S (+); эпикатехин: R_1—H, a, b—S, S (+)/R, R (−); галлокатехин: R_1—OH, a, b—S, R (−)/R, S (+)); 2 – другие флавоноиды (таксифолин: R_3—OH, R_4—H, R_5—OH, c — одинарная связь; мирицетин: R_3—OH, R_4—OH, c—двойная связь, R_5—OH; нарингенин: R_3—H, R_4—H, R_5—H, c—одинарная связь; 3 – эллаговая кислота; 4 – кофейная кислота: R_6—OH; феруловая кислота: R_6—OCH_3; 5 – гваякол: R_7—H; 4-метилгваякол: R_7—CH_3; 4-винилгваякол: R_7—$CH{=}CH_2$; 6 – протокатехиновая кислота.

Рисунок 1.3 – Структуры распространенных соединений в коре различных видов сосны (*Pinus* sp.) [7]

Мономерные звенья конденсированных дубильных веществ состоят из флавоноидных звеньев (C_{15}: флаван-3,4-диолы или флаван-3-олы), конденсированных по 4-8 или 4-6 звеньям. В случае конденсированного танина сосны он образован 4-8 связями [60]. Их структура, состоящая из двух ароматических колец, разделенных тремя атомами углерода, является производной от основного флаванового звена С6–С3–С6.

Известно, что конденсированные дубильные вещества коры сосны также представляют собой смеси олигомеров и полимеров со средней степенью полимеризации, которые содержат (+) – катехиновые и/или (-) – эпикатехиновые звенья, связанные в основном связями С4–С8 и/или С4–С6, структура их представлена на рисунке 1.4 [61].

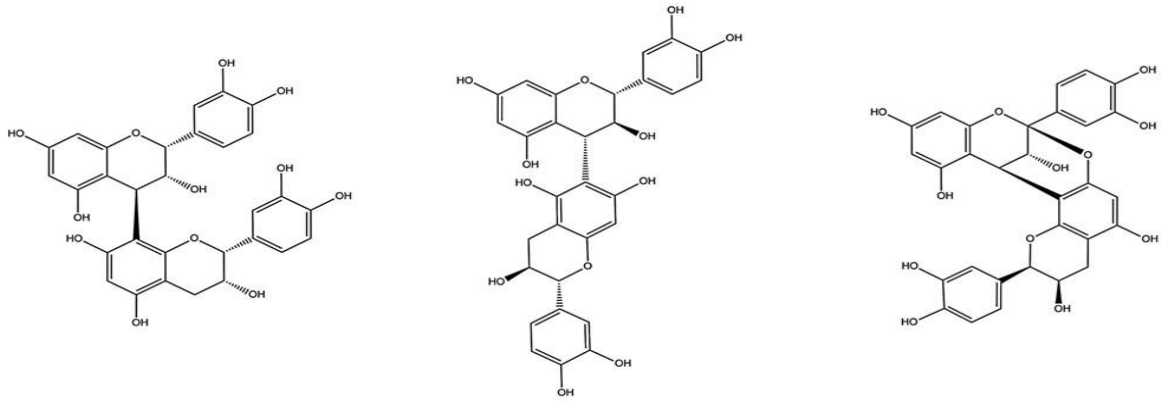


Рисунок 1.4 – Структуры димеров коры сосны

Некоторые из этих конденсированных танинов не поддаются экстракции из-за наличия ковалентных связей с различными компонентами клеточной стенки, то есть нейтральными полисахаридами, кислыми пектиновыми веществами и структурными белками.

В кедровой коре были обнаружены пиносилвин, монометиловый эфир пиносилвина, диметиловый эфир пиносилвина, ресвератрол, пиностильбен, триметиловый эфир ресвератрола и гликозиды стильбена, такие как ресвератролозид и пиностильбенозид. Эти соединения являются доминирующими среди фенольных экстрактивных веществ коры. Фенольные кислоты, флавоноиды (кемпферол, кверцетин и дигидрокверцетин) присутствуют в коре сосны сибирской и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Изучение био-

логической активности стильбенов показало, что пиностильбен, ресвератрол и астрингенин обладают бактериостатической, фунгистатической и туберкулостатической активностью. Пиностильбен очень активен против туберкулезной палочки человека [62].

Среди фенольных соединений, извлекаемых из коры, наибольший интерес представляют вещества, обладающие дубящей способностью, которые используются в качестве дубильных веществ при производстве кожи. Содержание водорастворимых веществ, в том числе дубильных веществ и углеводов, уменьшается по высоте ствола в лубе и увеличивается в коре. Аналогичная картина отмечена для щелочерастворимых веществ, содержащих гемицеллюлозы и биофлавоноиды. В то же время наблюдается повышенное содержание лигнина в молодых тканях коры и целлюлозы в коре [63]. Танины представляют собой сложные многоатомные фенолы; размер их молекул и степень гидроксилирования дают им способность адекватно растворяться в воде и легко окисляться в щелочных растворах. Дубильные вещества обычно растворимы в спиртах, ацетоне, диоксане и этилацетате, если раствор содержит хотя бы немного воды. В большинстве случаев они нерастворимы в эфире, бензоле и подобных растворителях. В основном это аморфные вещества [64].

1.4 Танины. Виды, свойства и использование

Дубильные вещества являются наиболее распространенными соединениями биомассы после целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина [65]. Танины представляют собой полимерные фенольные соединения, которые вырабатываются в растениях в виде метаболитов и обладают способностью образовывать комплексы с белками, полисахаридами, нуклеиновыми кислотами, стероидами и сапонинами [66]. Их химическая структура состоит из сложных и гетерогенных полифенольных вторичных метаболитов, биосинтезируемых высшими растениями, с молярной массой от 300 г/моль для простых феноль-

ных соединений до более 3000 г/моль для высокополимеризованных структур. Танины присутствуют в каждой цитоплазме растительных клеток и, следовательно, почти во всех частях растений, таких как кора, древесина, листья, плоды, корни и семена [67]. Тип и содержание танинов варьируются в зависимости от различных анализируемых факторов, таких как возраст, вид, состояние дерева, местоположение и сечение или площадь дерева [68].

Классификация их предполагает деление на две группы в зависимости от химического строения: гидролизуемые и конденсированные или негидролизуемые танины, имеющие флавоноидную природу (флобатанниды). Содержание конденсированных танинов в коре достаточно велико: 10-40 %.

Гидролизуемые дубильные вещества подразделяются: [69].

а) галлотанины – эфиры галловой кислоты и сахаров;

б) несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот;

в) эллаготанины – эфиры эллаговой кислоты (рисунок 1.5) и сахаров.

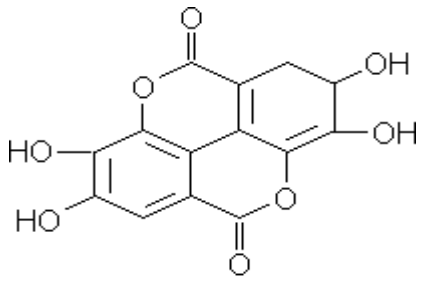


Рисунок 1.5 – Структурная формула эллаговой кислоты

Конденсированные подразделяются на производные флавонолов – 3, флавандиолов – 3,4 и оксистильбенов.

Основные конденсированные танины можно условно классифицировать по родственным им многоатомным фенолам, присутствующим в коре вместе с танинами. Их химическая структура состоит из звеньев флавоноидов, подвергнутых различной степени конденсации.

Одна группа представляет конденсированные танины, которым сопутствуют многоатомные фенолы типа флаванон-3. Главные соединения этой группы – катехины.

Другая группа состоит из конденсированных танинов, у которых сопутствующими основными многоатомными фенолами являются флавоноидиолы-3,4, относящиеся к группе соединений известных как лейкоантоцианы.

К третьей группе относятся конденсированные танины, среди которых флавонолы-3 и флавоноидиолы-3,4 представлены в незначительном количестве. Основу данной группы составляют мономерные многоатомные фенолы, преимущественно оксистильбены.

Остальные группы конденсированных танинов определяются менее четко: они либо состоят из различных единиц многоатомных фенолов, либо представляют собой смеси [70]. Следы монофлавоноидов или аминокислот и иминокислот также встречаются в составе конденсированных дубильных веществ, но в слишком низких концентрациях, чтобы влиять на их химические или физические свойства. Однако в экстрактах танинов часто обнаруживаются и другие компоненты в значительных концентрациях, которые могут изменять вязкость растворов. Среди них к флавоноидной единице могут быть присоединены простые углеводы (гексозы, пентозы и дисахариды) или углеводные цепи различной длины (рисунок 1.6). В экстрактах также могут присутствовать олигомеры, полученные из гемицеллюлозы, сложные глюкуронаты и небольшой процент монофлавоноидов (флаван-3,4-диолы, флаван-3-олы, дигидрофлавоноиды, флаваноны, халконы и кумаран-3-олы) [43].

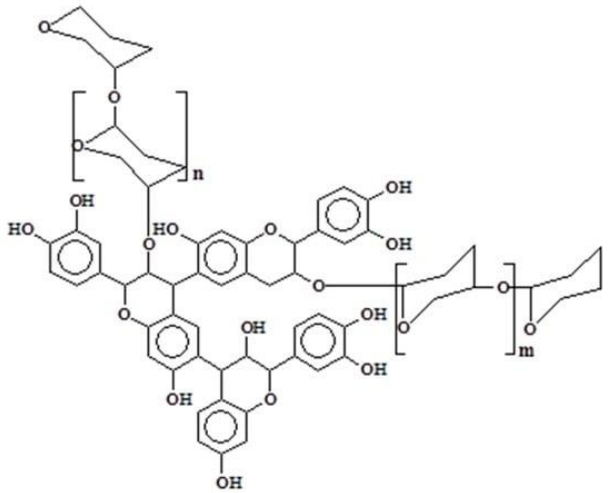


Рисунок 1.6 – Связь полифлавоноидов и углеводов.

Танины представляют собой группу полифенольных соединений, структура которых характеризуется наличием ароматических колец, содержащих гидроксильные группы. Эти структурные особенности обусловливают

их высокую химическую активность, которая проявляется в способности образовывать устойчивые комплексы с различными молекулами. Многочисленные исследования указывают на их взаимодействие с углеводами, полисахаридами и фосфолипидами, что делает танины важным объектом изучения в химической и биомедицинской областях [71-74].

Одной из ключевых характеристик танинов является их способность связывать и осаждать белки, что находит широкое применение в промышленности и медицине. В кожевенной промышленности танины используются для дубления кожи, формируя стабильные комплексы с коллагеном, которые обеспечивают прочность и долговечность материала [75]. В медицинских исследованиях это свойство активно изучается в их антибактериальных и антиоксидантных эффектов, так как взаимодействие танинов с белками бактериальных клеток, такими как ферменты и рецепторы, нарушает жизнеспособность патогенов [76].

Конденсированные флавоноидные танины подвергаются ряду реакций, которые влияют на их адаптацию к различным видам использования. Основными реакциями танинов являются их перегруппировки путем [70]:

1. Гидролиз и кислотная или щелочная конденсация: Эта реакция приводит к образованию нерастворимых и нереакционноспособных соединений, называемых «флобафенами» (рисунок 1.7) или «красными дубильными веществами».

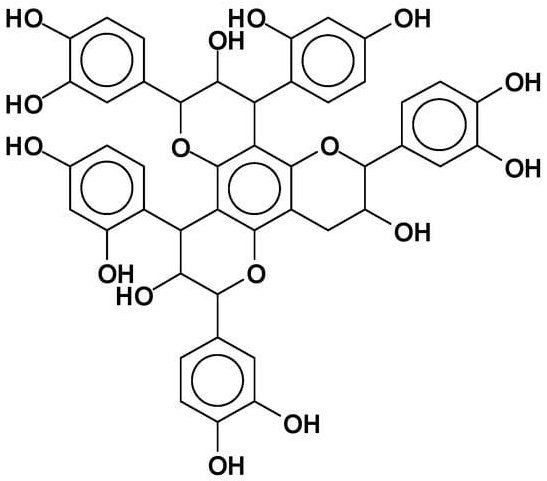


Рисунок 1.7 – Химическая структура флобафенов

2. Сульфитация: это одна из старых реакций, используемых в химии танинов для уменьшения вязкости танинов в воде и улучшения их растворимости в воде, но избыток сульфита может быть вредным для некоторых применений [70, 77].

3. Перегруппировка катехиновой кислоты [70].

4. Каталитическая самоконденсация

танинов. Было обнаружено, что полифлавоноидные танины самоконденсируются и затвердевают в присутствии определенных соединений, действующих в качестве катализаторов. Прежде всего, существует каталитический эффект небольших количеств (2-3 %) кремнеземного дыма, наносремнезема или силикатов при высоком pH. Эта реакция быстрая и заметно экзотермическая: концентрированный раствор танина с концентрацией 40-50 % в воде образует гели и затвердевает при pH 12 и 25 °C за 20-30 мин. К такому результату приводит сильный экзотермический характер реакции, так как за короткое время температура повышается на несколько десятков градусов [70, 78]. Было обнаружено, что небольшие количества борной кислоты и $AlCl_3$ оказывают тот же эффект, но являются гораздо менее экзотермическими.

5. Таннинное комплексообразование металлов. Танины легко образуют комплексы с ионами металлов (рисунок 1.8 и 1.9) [70, 79]. Эта характеристика используется для улавливания или осаждения токсичных металлов в воде [70, 80, 81] и для выделения редкого металла, такого как германий, из его медной матрицы, где его добывают для изготовления грунтовок для красок по металлу и ряда других применений. Старый пример – образование комплексов железа, используемых для приготовления чернил интенсивного черного/фиолетового цвета путем образования таннатов железа. Эти координационные комплексы образуются за счёт орто-дифенольных гидроксильных групп на B-кольцах танина.

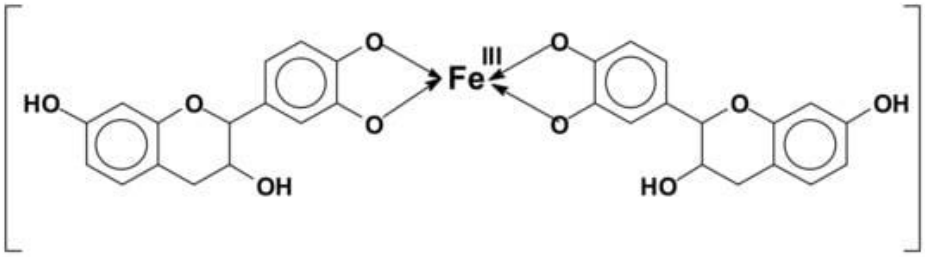


Рисунок 1.8 – Пример ортодифенолового комплекса железа флавоноидного танина.

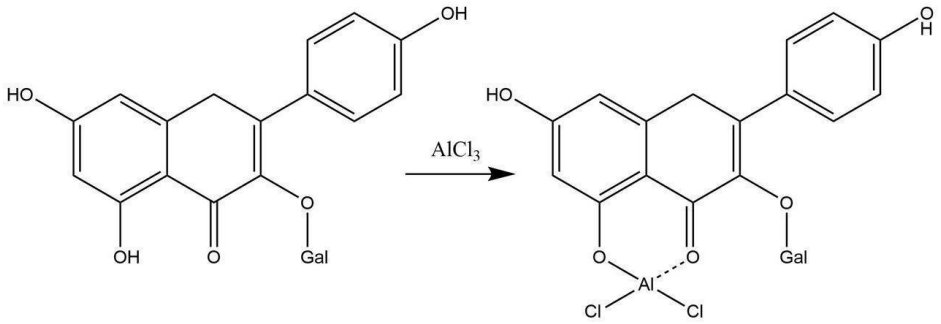


Рисунок 1.9 – Пример взаимодействия флавоноидного танина с хлористым алюминием с образованием комплекса

6. Реакции танинов с формальдегидом и другими альдегидами: благодаря своей фенольной природе танины подвергаются той же щелочной или кислотной реакции с формальдегидом, что и фенолы [70].

7. Реакционная способность и ориентация электрофильных замен флавоноидов, таких как реакция с альдегидами. Относительная доступность и реакционная способность флавоноидных единиц представляют интерес для их использования в смолах, клеях и гелях [70].

Танины вступают в реакцию с основными группами белка в кожаном матриксе [82]. Гидроксильные группы танина (-OH) сначала связываются с активными центрами коллагена, которые затем продолжают заполнять межфибриллярные пространства в коже. Функциональные группы на концах являются наиболее реакционноспособными и вступают в реакцию с кетоновыми и аминовыми группами, присутствующими в молекулярной структуре коллагена. Углерод 4 бензольного кольца 2 вступает в реакцию с углеродом 8 первого бензольного кольца простой структуры катехина, образуя молекулярную структуру танинов или полифенолов. Молекулярное взаимодействие структуры танина с коллагеном кожи приведена на рисунке 1.10 [83].

Танинам находят различное применение. Они используются в производстве химических продуктов, чернил и фармацевтических препаратов, а также в виноделии в качестве осветлителя. Кроме того, они используются в медицине в качестве противодиарейного средства, при лечении других заболеваний и в различных областях применения [84]. Они эффективны для дуб-

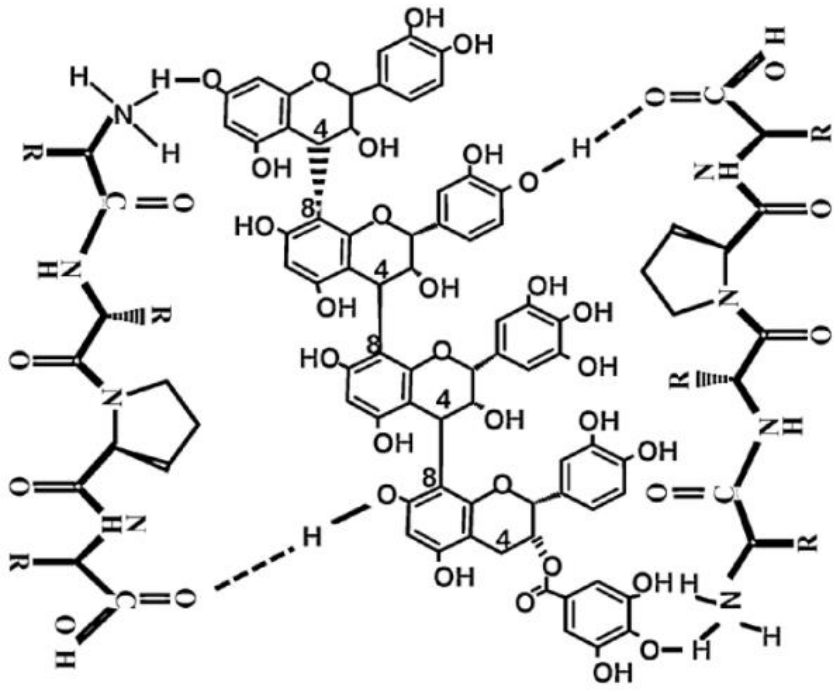


Рисунок 1.10 – Молекулярное взаимодействие структуры танина с коллагеном кожи [81]

ления шкур животных в кожевенной промышленности [85], поглощения минеральных веществ [86, 87] и осаждения белка [88]. Кроме того, они также используются для производства клеёв в деревообрабатывающей промышленности и антикоррозионных химикатов [89].

1.5 Получение дубильных экстрактов из коры хвойных пород

Растительные дубильные экстракты обладают дубящими и красящими свойствами, потому что они содержат полифенолы. Для эффективного протекания процессов дубления и крашения требуются фенолы с минимальной молекулярной массой не менее 400-500, содержащие значительное количество фенольных гидроксильных групп (в среднем одну-две группы на каждые 100 единиц молекулярной массы), которые способны образовывать прочные связи с белками, некоторыми другими биополимерами, а также с синтетическими полиамидами [35]. Помимо фенольных гидроксильных групп имеются свободные карбоксильные группы [90-93].

Несмотря на то, что в кожевенной промышленности широко используются синтетические дубильные вещества, дубильные вещества природного происхождения не утратили своей ценности, так как являются экологически безопасными и гипоаллергенными [93, 94]. Кожаные изделия обладают набором свойств, которые очень трудно воспроизвести в синтетических материалах [95].

Основная задача при извлечении дубильного вещества – это правильный выбор экстрагирующего агента, который максимально увеличивает извлечение дубильного вещества из сырья.

Использование воды в качестве экстрагента при переработке коры в промышленном масштабе не позволяет максимально извлечь вещества фенольного комплекса (выход экстрактивных веществ, как правило, не превышает 4 %, а.с.с.) [96, 97]. Повышение эффективности процесса экстракции можно осуществить с использованием экстрагентов, обладающих высокой селективностью по отношению к веществам фенольной природы.

Для повышения эффективности экстракции дубильных веществ исследователи [98] разработали усовершенствованный метод получения экстрактов из коры лиственницы, направленный на увеличение выхода танинов и оптимизацию технологического процесса. В отличие от традиционных методов, требующих измельчения коры до 2,5-3,0 мм и экстракции в водно-спиртовом растворе щелочи, новая технология использует более крупные частицы 10-30 мм и двухстадийную экстракцию. На первом этапе применяется водный раствор едкого натра (1,5-2,0 %) с добавлением эфирно-альдегидной фракции при 65-75 °С, а на втором – горячая вода (90-95 °С) [98].

Ключевым преимуществом является использование катионообменной смолы КУ-2 для нейтрализации экстрактов, что способствует увеличению содержания растворимых веществ до 98,3 % и концентрации танинов до 62,1 % от сухих веществ экстракта, одновременно снижая долю нетанинов и улучшая доброкачественность конечного продукта.

Хотя данный метод обеспечивает высокий выход танинов и улучшенные свойства экстракта, его необходимо усовершенствовать с точки зрения экологической безопасности, экономической рентабельности и возможности применения к различным видам сырья.

Извлечением дубильных веществ из коры хвойных пород с использованием различных экстрагентов и способами модификации полученных дубильных экстрактов занимались исследователи кафедры химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий им. М. Ф. Решетнёва (г. Красноярск, Россия), в том числе О. Н. Еременко, Е. И. Михайлова, Н. В. Гончарова, Ю. А. Тюлькова и другие, под руководством Т. В. Рязановой.

Дубильные вещества практически полностью извлекаются в результате водно-щелочной экстракции. Воздействие щелочных растворов вызывает гидролиз конденсированных структур. Наибольший выход экстрактивных веществ из коры лиственницы наблюдается при использовании в качестве экстрагирующего агента 1-1,5 % водного раствора щелочи или 15-20 % этилового спирта. При использовании водно-щелочного раствора выход экстрактивных веществ составляет 40 %, а при использовании водно-спиртового раствора выход на 7-8 % больше [99, 100].

Существенное влияние на эффективность экстракции оказывает концентрация гидроксида натрия, результаты исследований показывают, что при использовании 1,5 %-го раствора NaOH извлекается в 2,5 раза больше веществ, чем при использовании 0,1 %-го раствора. Это связано с тем, что структурные изменения воды под действием электролитов, в частности NaOH, значительны только при умеренных концентрациях (от 0,2 до 2-3 моль/л). Среди доступных гидроксидов щелочных металлов NaOH более эффективен, так как лучше проникает в капиллярно-пористую структуру вещества [99, 100].

Также было проведено исследование влияния продолжительности экстракции на состав водно-щелочных экстрактов, полученных из коры лист-

венницы сибирской. Кора предварительно измельчалась до частиц размером от 0,5 до 1 мм; экстракция проводилась 1 % -м раствором гидроксида натрия, температура процесса – 90 °С, модуль жидкости 1:9, продолжительность экстракции – 35 мин. По результатам исследований авторами установлено, что продолжительность процесса водно-щелочной экстракции существенно влияет на качество получаемого экстракта, при этом наиболее полное извлечение дубильных веществ происходит из сырья, а процессы гидролиза и конденсации дубильных веществ не оказывают большого влияния на качество получаемого экстракта. Выход экстракта из коры лиственницы сибирской составляет не менее 55 %, доброкачественность – 43 % [100-103].

Наличие в экстрактах коры хвойных пород значительного количества веществ, не обладающих дубильным эффектом, снижает качество экстракта и ограничивает его использование. Это особенно применимо к щелочным экстрактам из отходов коры хвойных пород, в которых содержание дубильных веществ менее 40 % [100-105].

Дубильные экстракты очищаются с целью улучшения их качества. Наиболее эффективными методами облагораживания щелочных экстрактов являются нейтрализация на ионообменной смоле КУ-2, сульфитация и ультрафильтрация.

В исследованиях О. Н. Еременко продемонстрирована возможность улучшения качества спирто-щелочного экстракта из коры лиственницы до 69,5 % путем его модификации с использованием сульфита натрия и формальдегида. Определено влияние различных технологических параметров на доброкачественность получаемого экстракта. Установлено, что ключевыми факторами, оказывающими значительное воздействие на процесс модификации, являются количество вводимых модифицирующих агентов, температура модификации, а также продолжительность процесса [104].

Известно, что значительная часть нетанинов имеет молекулярную массу на 400-1000 меньше, чем у дубильных веществ (т. е. разница в молекулярной массе между ними очень значительна), что, в свою очередь, позволяет

облагораживать экстракты с помощью ультрафильтрации [102]. Данный метод позволяет получать экстракты заданного уровня качества независимо от фракционного состава коры и тем самым помогает решить проблему утилизации древесных отходов. Ультрафильтрация – это тонкий гидромеханический процесс. Основная движущая сила процесса – это разница давлений по обе стороны мембраны.

В зависимости от цели процесса для ультрафильтрации используются различного типа полупроницаемые мембраны. В процессе ультрафильтрации дубильных растворов они концентрируются и очищаются от минеральных солей и других низкомолекулярных примесей, которые переходят в пермеат (фильтрат). При этом в концентрате (растворе над мембраной) остаются высокомолекулярные танины, и доброкачественность раствора значительно увеличивается.

В результате исследований, проведенных Е. И. Михайловой, был разработан метод облагораживания дубильных экстрактов из коры хвойных пород. Установлена эффективность использования мембранной технологии для облагораживания дубильных экстрактов из коры лиственницы и других хвойных пород, полученных различными методами экстракции. Продемонстрирована возможность применения ультрафильтрации с использованием как пленочного типа асимметричных мембран УАМ, так и полых волокон ВПУ-15, что позволяет повысить доброкачественность экстрактов до 67-94,6 %. Также определены оптимальные условия модификации сульфитом натрия, обеспечивающие получение высококачественных экстрактов в твердом состоянии [105].

В работе Н. В. Гончаровой установлено, что водно-щелочной метод экстракции с последующей мембранной обработкой позволяет извлечь до 40 % экстрактивных веществ из абсолютно сухой коры лиственницы сибирской, одновременно увеличивая доброкачественность экстрактов до 60-63 %. Исследовано влияние концентрации компонентов в экстракте, степени концентрирования и значения pH на качество получаемого концентрата. Показа-

но, что получение экстрактов, соответствующих международным стандартам, возможно при ультрафильтрации в условиях концентрации 15-25 г/л, pH=5-6 и степени концентрирования 20-30 %. Выяснено, что повышение доброкачественности связано с физико-химическим взаимодействием компонентов экстракта с мембраной, при этом ключевую роль играют конденсационные процессы, происходящие на мембране, которые способствуют увеличению молекулярной массы концентрата и фильтрата на 300-400, повышая доброкачественность в 1,5 раза. Также показано, что ультрафильтрацию можно использовать для регенерации отработанных дубильных растворов, а мембранный метод облагораживания танинов обладает преимуществами перед традиционными способами [105].

В ходе проведенных исследований по использованию процесса ультрафильтрации для регенерации раствора были установлены следующие условия: давление 400 кПа, температура фракционированного отработанного дубильного раствора не более 35 °С и значение pH 4-5. Повышение температуры выше 35 °С вызывает дезагрегацию коллоидных частиц и увеличивает их подвижность. При этом соотношение компонентов раствора меняется в сторону высокодисперсных компонентов, что способствует проникновению дубильных веществ в фильтрат, и доброкачественность концентрата снижается. Снижение кислотности фракционированного дубильного раствора с pH 4 до pH 6, как и повышение температуры, дезагрегирует коллоидные ассоциаты дубильных веществ, что отрицательно сказывается на селективности и производительности ультрафильтрации на полупроницаемых мембранах [100, 102, 103, 105].

Существенное влияние на процесс экстракции оказывает подготовка сырья. На практике подготовку – размол растительного сырья с целью увеличения его активной поверхности осуществляют в размольных аппаратах ножевого или безножевого типа [37, 38].

Традиционная технология, которая принята в промышленном масштабе, где в качестве экстрагирующего агента используется вода для извлечения

дубильных веществ из древесной коры, имеет ряд недостатков: низкий выход экстрактивных веществ, использование каскадного оборудования, длительный процесс и высокие требования к сырью.

В исследовании, проведённом С. В. Барановским, установлено, что совмещение процессов измельчения и экстракции в гидродинамическом экстракторе значительно интенсифицирует процесс. Так, использование аппарата «струя-преграда» обеспечивает получение водного экстракта с выходом 14 % экстрактивных веществ, содержащего 95 % растворимых компонентов, всего за 5 мин обработки 2 %-й суспензии коры лиственницы при температуре 70 °С и скорости струи 129 м/с [106].

Полученный экстракт содержит 9 % танинов от массы исходного сырья при доброкачественности 55,2-55,4 %, что соответствует требованиям, предъявляемым к дубильным экстрактам.

Помимо лиственницы, сосна также является ценным сырьем для получения дубильных веществ благодаря высокому содержанию танинов. Однако из-за особенностей химического состава и структуры древесины процесс их извлечения требует другого технологического подхода.

В исследовании, проведённом Ю. А. Тюльковой, разработана принципиальная технологическая схема получения дубильного экстракта из коры сосны обыкновенной. Установлено влияние технологических параметров на выход экстрактивных веществ, при этом основными факторами являются концентрация гидроксида натрия в водном растворе и температура экстракционного процесса. Представлена математическая модель, описывающая зависимость выхода экстрактивных веществ от основных параметров процесса. Оптимальные условия процесса экстракции: температура – 90 °С, жидкостный модуль – 9, концентрация экстрагента – 2 %, продолжительность процесса – 10 мин. В этих условиях выход экстракта составляет 51 % [57].

Кроме того, исследовано влияние различных методов облагораживания и модификации на доброкачественность экстракта. Установлено, что при использовании коры сосны в качестве сырья достаточно провести нейтрализа-

цию дубильного экстракта на катионообменной смоле КУ-2, при этом последующее использование ультрафильтрации не приводит к увеличению доброкачественности экстракта [57].

Известен способ получения дубильных экстрактов из отходов коры сосны с применением водной экстракции в присутствии электролитов ($NaOH+NaHSO_3$) и экстракции с использованием анионактивного ПАВ (Бетол А). Доброкачественность полученных экстрактов по такому способу является высокой, но выход экстрактивных веществ низкий. Установлена высокая степень избирательного взаимодействия анионактивных ПАВ (Бетол А) с дубящими соединениями, что открывает возможность их применения в технологии получения танинов из коры сосны с повышенной доброкачественностью [107].

Получение дубильных веществ возможно при комплексной переработке коры сосны, предварительно подвергнутой взрывному автогидролизу и обесмоливанию, при этом экстракцию ведут 70 %-м водным раствором этилового спирта в течение 12 ч. Выход дубильных веществ составляет 15-20 %, с доброкачественностью 54 % [108].

Эффективным методом экстракции является использование в качестве добавки к воде – основному экстрагенту, органического амфолита, в частности, моноэтаноламина (МЭА), который, как типичный амфолит, способствует переходу в жидкую фазу соединений различной природы, ингибирует окисление и конденсацию полифенолов, сохраняя углеводы, а также ускоряет извлечение экстрактивных веществ за счёт набухания растительного сырья и улучшения проницаемости клеток. Схожими свойствами обладают и другие амфолиты [109].

Установлено, что МЭА эффективно извлекает полифенолы и другие экстрактивные вещества из древесной коры хвойных пород. Его преимущества по сравнению с ди- и триэтаноламином обусловлены амфифильной природой, способностью к водородному связыванию, высокой нуклеофильностью и низкой вязкостью. Наличие гидроксильной и аминогруппы обеспечи-

вает растворимость как полярных, так и умеренно неполярных соединений (флавоноиды, лигнаны, танины и др.). Образование водородных связей с фенольными группами способствует высвобождению и стабилизации биоактивных веществ [110, 111]. Высокая нуклеофильность аминогруппы способствует комплексообразованию с фенольными и карбоксильными соединениями, что особенно важно при извлечении нестойких антиоксидантов. Низкая вязкость МЭА обеспечивает быструю диффузию в растительные ткани и увеличивает общий выход целевых веществ [110].

Полная растворимость в воде позволяет использовать МЭА в водно-этаноламиновых системах, которые снижают поверхностное натяжение, повышают селективность к полифенолам (например, проантоцианидам) и сохраняют термолабильные соединения. Щелочная среда (pH ~11) способствует гидролизу гликозидных связей, разрушает взаимодействия между лигнином и полисахаридами и снижает микробную активность, что важно для длительных или многостадийных процессов [109].

При концентрации МЭА 1,0–5,0 % выход низкомолекулярных соединений и олигомеров из коры хвойных пород достигает 28–58 % [112–114], включая как легко-, так и трудногидролизуемые полисахариды (6,8–19,0 % от массы сухого остатка). Для сравнения, при использовании альтернативных методов с общей концентрацией органических растворителей до 12,3 % максимальный выход экстрактивных компонентов не превышает 24 %.

Применение водного раствора МЭА позволяет извлекать до 50 % фенольных соединений из хвойной коры (например, лиственницы), что делает твердый остаток после экстракции перспетивным для использования в качестве сорбента [112, 113], а экстракты перспективными для последующей переработки [114, 115]. Такие экстракты демонстрируют выраженные антимикробные свойства, иногда с пролонгированным эффектом за счёт фенольных компонентов [116].

С технологической и экологической точек зрения МЭА – биоразлагаемое, малотоксичное соединение, совместимое с промышленными экстракци-

онными технологиями. Он легко удаляется из экстрактов путём нейтрализации, экстракции или выпаривания и может многократно использоваться, что делает его привлекательным компонентом для устойчивых и ресурсосберегающих технологий.

Таким образом, существующие технологии экстракции дубильных веществ из древесной коры имеют значительные ограничения: низкий выход экстрактивных компонентов, длительность процесса, высокие энергозатраты и строгие требования к качеству сырья. Применение щелочных и спиртовых растворов повышает степень извлечения, но сопровождается деградацией фенольных соединений и ухудшением их дубильных свойств. Методы мембранной фильтрации и модификации хотя и эффективны, но требуют дорогостоящего оборудования и увеличивают себестоимость.

Перспективным решением является использование МЭА, обладающего свойствами амфолита, что позволяет эффективно извлекать фенольные соединения, предотвращать их окисление и сохранять углеводный комплекс.

Кроме того, применение МЭА делает процесс экстракции более эффективным, экономически выгодным и экологически безопасным, что подтверждает его перспективность для промышленного использования.

Извлечение дубильных экстрактов из коры хвойных пород является важным процессом, который позволяет эффективно использовать природные ресурсы для создания ценных продуктов в различных отраслях. Эти экстракты не только высоко ценятся в промышленности, но и обладают полезными свойствами для здоровья человека. Дубильные экстракты содержат танины, которые ингибируют ферменты и обладают противомикробными свойствами. Кроме того, они используются в качестве антиоксидантов, консервантов и антисептиков.

Продолжение исследований и совершенствование технологий получения дубильных экстрактов помогут расширить применение и повысить эффективность комплексной переработки коры.

1.6 Использование твердого остатка после экстракции

При использовании коры хвойных пород в качестве сырья для химической переработки, в частности для получения дубильных экстрактов, образуется крупнотоннажный твердый остаток – одубина, который в настоящее время не нашел широкого применения. Этот остаток содержит значительное количество органических соединений, среди которых могут присутствовать потенциально опасные для окружающей среды вещества.

После водной экстракции структура одубины остается практически неизменной по сравнению с исходной корой, так как извлекается не более 5 % а. с. в. В процессе экстракции удаляются низкомолекулярные экстрактивные вещества, такие как фенольные соединения, дубильные вещества и растворимые углеводы, однако основная масса лигнина и углеводов остается в неизменном виде. Лигнин, являясь гидрофобным ароматическим полимером, сохраняет свою конденсированную структуру, обеспечивая устойчивость одубины к гидролизу и химическим реакциям. Несмотря на частичное удаление водорастворимых компонентов, после водной экстракции одубина остается плотной, слабо набухает и сохраняет значительную механическую прочность [37, 106, 117].

В отличие от водной обработки, экстракция щелочью приводит к более выраженным структурным и химическим изменениям. В щелочной среде разрушаются эфирные и гликозидные связи между лигнином и углеводами, что способствует деполимеризации лигнина и частичному растворению гемицеллюлоз. Эти изменения делают послеэкстракционный остаток более пористым и реакционноспособным, что расширяет возможности его дальнейшей переработки [57, 118-120].

Для решения проблемы утилизации одубины разрабатываются методы химической и микробиологической переработки, направленные на получение ценных продуктов из послеэкстракционного остатка коры. Основные направления использования одубины: производство биотоплива и биоугля [121,

122]; в сельском хозяйстве [123]; производство композитных материалов [125]; биотехнологические применения [125, 126] и др. Использование таких подходов способствует снижению объемов отходов производства и развитию экологически чистых технологий.

Компонентный состав одубины коры лиственницы и сосны после щелочной экстракции приведен в таблице 1.2 [57, 118-120].

Таблица 1.2 – Химический состав одубины коры лиственницы и сосны после щелочной экстракции

Компонент	Содержание, % а. с. в.	
	лиственница	сосна
Вещества, экстрагируемые водой	4,2	-
Легкогидролизуемые полисахариды	15,3	9,6
Трудногидролизуемые полисахариды	41,0	36,2
в том числе целлюлоза	37,0	-
Лигнин	46,1	52,6
Минеральные вещества	1,5	1,6

Результаты таблицы 1.2 показывают, что в одубине на долю полисахаридов приходится до 50 %, основную часть которых составляют трудногидролизуемые полисахариды. Следует отметить, что содержание полисахаридов в одубине выше, чем в коре.

Таким образом, учитывая относительно высокое содержание полисахаридов, одубину коры лиственницы и сосны можно классифицировать как потенциальное сырье для химической и биотехнологической переработки.

Одубина после щелочной экстракции может стать перспективным сырьем для органосольвентной варки в среде «уксусная кислота – перекись водорода – вода». Данный подход обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами варки: исключение токсичных серосодержащих реагентов из технологического цикла; процесс делигнификации для получения высококачественной целлюлозы проводится в мягких условиях; возможность относительно невысокого инвестирования капитала и обеспечения рентабельности малых и средних предприятий [127].

Использование пероксикислоты способствует производству беленой целлюлозы, не требующей дополнительной обработки [128]. Отработанный

варочный раствор можно рециркулировать путем добавления свежих реагентов и доведения их до заданной концентрации [129]. Нетрадиционная варка целлюлозы – это экологически чистый метод, не требующий высоких температур и давления. Химически чистая целлюлоза, полученная в результате каталитической делигнификации, может служить сырьём для производства микрокристаллической целлюлозы [36].

Альтернативным подходом к переработке одубины является ее биотехнологическая трансформация, заключающаяся в конверсии органических соединений растительного сырья в другие биологически ценные продукты под действием ферментных систем микроорганизмов. Биотехнологическая переработка одубины представляет собой перспективное направление для получения биоразлагаемых материалов, биостимуляторов роста растений и субстратов для дальнейшего микробного синтеза.

1.7 Микробиологическая переработка лигноуглеводных материалов

Одним из ключевых направлений биотехнологической переработки является использование микроорганизмов, способных разлагать органические соединения до более простых и полезных продуктов. В частности, значительную роль в деструкции лигноцеллюлозных материалов играют дереворазрушающие грибы. Эти грибы, питающиеся древесиной посредством ферментативного расщепления лигнина и целлюлозы, составляют сравнительно небольшую по таксономическому разнообразию экологическую группу, включающую 900-1700 видов. Среди них преобладают афиллофороидные (57-75 %) и агарикоидные (23-37 %) грибы [130-132].

Вопросам экологии миколиза древесины посвящен целый цикл статей Г. Н. Кононова и соавторов [133-135], где рассмотрены основные виды ксилофитов хвойных и лиственных древесных пород. Приведены сведения о распространенности дереворазрушающих грибов, относящихся к различным

систематическим группам на основных лесообразующих породах, и о продолжительности полного разрушения древесины под их воздействием в лесах европейской части России. Проанализировано влияние фунгитоксичных соединений древесины на дереворазрушающую способность ксилофитов и влияние минерального питания на их активность, авторы отмечают, что природное или искусственное микологическое воздействие грибов белой или бурой гнили на древесину является наиболее интенсивной, экологически чистой и комплексной «биотехнологией» подготовки данного древесного сырья к использованию.

Установлено, что процесс разложения древесины в природных условиях включает три стадии, каждая из которых характеризуется специфическими группами грибов. На первой стадии разложение осуществляется сумчатыми и несовершенными грибами, на второй – базидиальными дереворазрушающими грибами, преимущественно трутовыми. Третья стадия, наиболее продолжительная, протекает под влиянием подстилочных сапротрофов [136-138].

Подбор продуцентов для культивирования на растительных субстратах является определяющим при разработке технологии переработки растительных древесных и недревесных отходов. Среди микроорганизмов, участвующих в процессах биоконверсии растительного сырья, особый интерес представляют микроскопические грибы рода *Trichoderma*. Они не только разлагают лигноцеллюлозные отходы, но и обладают антагонистической активностью против фитопатогенов.

Микроскопические грибы рода *Trichoderma* используются для регулирования численности фитопатогенов и получения противомикробных препаратов [139, 140]. Представители этого рода обладают высокой антагонистической и суперпаразитарной активностью, что делает их перспективными агентами для переработки лигниноцеллюлозных отходов деревообрабатывающей промышленности. Их ферменты разлагают как лигнин, так и целлюлозу, способствуя превращению растительного сырья в полезные продукты.

Целлюлолитические ферменты *Trichoderma* работают исключительно на поверхности целлюлозных фибрилл, так как не могут проникать внутрь структуры. Эффективность их действия зависит от степени набухания и предварительной обработки целлюлозы, а также наличия в субстрате ингибиторов, таких как фенольные соединения [120].

В результате биоконверсии лигноуглеводного субстрата одубины лиственницы с использованием микромицетов, в частности грибов рода *Trichoderma*, содержание лигнина снижается до 21,4 %, тогда как относительное содержание целлюлозы увеличивается до 48,2 %. Полученный биопродукт, характеризующийся высоким титром спор и развитой пористой структурой, может быть использован в качестве биопрепарата, аналогичного триходермину, на основе штамма MG-97 *T. asperellum* [141] и структурообразователя почвы, а также по своим характеристикам может использоваться в качестве носителя для различных биологически активных веществ, включая микробные инокулянты, фитоактивные метаболиты, антагонистические соединения, а также биополимеры, способствующие удержанию влаги и стабилизации почвенной структуры.

Помимо грибов рода *Trichoderma*, обладающих высокой делигнифицирующей активностью и способностью к биоконверсии субстрата, перспективное применение находят и другие группы микромицетов. В частности, большинство дереворазрушающих грибов относится к классу базидиомицетов, которые, помимо разложения лигноцеллюлозного комплекса, являются ценным источником биологически активных соединений и могут использоваться для получения пищевых и кормовых добавок [142, 143].

Среди дереворазрушающих базидиомицетов особый интерес представляют грибы рода *Ganoderma* и *Pleurotus*, обладающие развитой ферментативной системой, включающей целлюлазы и оксидазы. Эти ферменты способны эффективно расщеплять целлюлозу и лигнин, что приводит к развитию белой гнили древесины.

Ферментативная активность данных микроорганизмов направлена на разрушение целлюлозы – основного компонента клеточной стенки растений, а также лигнина, выполняющего структурно-уплотняющую функцию. В результате биохимических процессов крупные полимеры расщепляются на низкомолекулярные соединения, которые грибные организмы используют в качестве источника энергии и питательных веществ.

Данный процесс играет значимую роль в разложении растительных остатков и способствует поддержанию баланса органического вещества в экосистемах, участвуя в глобальном круговороте питательных элементов.

Грибы рода *Ganoderma*, в частности *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst являются наиболее эффективными деструкторами лигнина, они относятся к грибам белой гнили, в которых содержится максимальное количество окислительно-восстановительных ферментов [144]. *Ganoderma lucidum* (трутовик лакированный) является лекарственным грибом, известно, что биологически активные вещества, выделенные из этого гриба, оказывают иммунорегулирующее, противоопухолевое, противовирусное, антибиотическое, гиполипидемическое, гипогликемическое, гепатопротекторное, генопротекторное, противовоспалительное, противоаллергенное, антиоксидантное действия, способны регулировать работу сердечно-сосудистой, дыхательной и нервной систем [145-147].

Представители рода *Pleurotus* являются съедобными, нетоксичными и непатогенными грибами, богатыми перевариваемым протеином [148]. Эти свойства позволяют использовать грибы рода *Pleurotus* в качестве деструктора растительных отходов с получением, как плодовых тел, так и белкового кормового продукта [149-152].

Биоконверсия лигноуглеводных материалов с использованием базидиальных грибов, в частности *Pleurotus*, является одним из перспективных направлений переработки растительных отходов. Этот процесс позволяет не только утилизировать древесные и сельскохозяйственные остатки, но и создавать высокопитательные кормовые продукты, способные повысить про-

дуктивность сельскохозяйственных животных. В современных условиях, когда на первый план выходит необходимость эффективного использования биомассы, снижение объёмов отходов деревообрабатывающей промышленности и повышение продовольственной безопасности, разработка и внедрение таких технологий приобретают особую значимость.

Исследование влияния предварительной обработки коры лиственницы показало, что как химическое, так и гидродинамическое воздействие значительно повышают эффективность извлечения фенольных соединений. Это подтверждается снижением концентрации водорастворимых и лигниносодержащих компонентов, что свидетельствует о разрушении межмолекулярных связей и высвобождении ценных химических соединений [118-120].

Послеэкстракционный остаток, представляющий собой лигноуглеводный комплекс, сохраняет высокую ценность как потенциальное сырьё для дальнейшей биотехнологической переработки, что было отмечено ранее (см. таблицу 1.2).

Для повышения эффективности биодеградации целлюлозных материалов применяются методы предварительной обработки, включая гидродинамическую активацию. Установлено [153, 154], что гидродинамическая обработка позволяет получать древесные частицы с большой площадью межфазных поверхностей как за счёт измельчения, так и за счёт фибриллирования, которое происходит вследствие частичного отделения целлюлозных фибрилл от древесных частиц. При этом появляются новые доступные межфазные поверхности с активными функциональными группами, участвующими в формировании надмолекулярных структур в древесине.

Гидродинамическая активация осуществляется различными методами, такими как механическое перемешивание, волновые колебания и центробежные силы. Эти технологии способствуют раскрытию клеточных стенок растительного материала, повышая эффективность ферментативного разложения и ускоряя процесс ферментолиза [152].

Одним из эффективных методов повышения доступности сырья является применение установки квитанционного типа «струя-преграда» [37, 38, 106]. Струя на протяжении своего полета имеет периодически повторяющиеся участки с различными скоростными характеристиками, то есть струя пульсирует. При контакте пульсирующей струи с преградой она вызывает колебания преграды двух видов: собственные колебания преграды и ультразвуковые, вследствие распространения волн напряжений в материале преграды. Частота ультразвуковых колебаний в преграде зависит от скорости набегающей струи (частоты пульсации струи), скорости распространения напряжений в различных материалах и геометрических размеров преграды.

Ультразвуковые колебания поверхности преграды обуславливают эффект кавитации в тонком растекающемся слое жидкости по преграде. При схлопывании пузырька жидкости у границы преграды развиваются значительные давления. Импульс сил этих давлений и является основным фактором, разрушающим волокна, находящиеся в слое жидкости вблизи с поверхностью преграды. В результате этих воздействий происходит существенное изменение поверхностной структуры.

Среди известных методов переработки древесных отходов особый интерес представляют технологии, использующие ферментационные свойства *Pleurotus ostreatus*. Так, один из запатентованных способов включает переработку коры хвойных пород, которая проходит несколько стадий подготовки: предварительное измельчение до частиц размером 3-6 см, обработку в диспергаторной установке водой в течение 5-7 мин и разделение массы на жидкую и твердую фазы. Последующая ферментация твердой фазы в течение 16 дней под действием *Pleurotus ostreatus* способствует значительному увеличению содержания белка и улучшению питательной ценности корма [155].

Альтернативный подход к переработке древесной биомассы предполагает обработку опилок хвойных пород с предварительной делигнификацией сырья. В данном методе используется водный раствор с pH 10-11, воздействие которого продолжается 16-24 ч, после чего следует дополнительная

обработка водой с pH 10-11 или pH 3-4 в диспергаторной установке в течение 10-15 мин. После подготовки биомасса подвергается ферментации мицелием *Pleurotus ostreatus* в течение 23 сут., что приводит не только к повышению содержания белка, но и к значительному улучшению усвояемости корма, делая его более эффективным для применения в хозяйстве [156].

Разработана технология микробиологической переработки растительных отходов (сосновые опилки и топинамбур) штаммами *Pleurotus ostreatus* PO-4.1 и *Pleurotus djamor* PD-3.2 в кормовые продукты с гидродинамической активацией сырья. Процесс включает три стадии: культивирование продуцента, получение посевного материала и твердофазную ферментацию. Разработан и успешно опробован режим глубинно-твердофазного культивирования микроорганизмов на среде с содержанием до 3 % гидродинамически активированного растительного сырья, что позволило получить посевной материал с концентрацией биомассы 14,5 г/л, адаптированной к данному субстрату. Использование этого материала на этапе твердофазной ферментации позволяет сократить длительность процесса втрое по сравнению с традиционными методами биоконверсии древесных отходов. Продукт содержит 14-16 % белка, клетчатку, витамины и минералы, пригоден для агропромышленного комплекса [157].

Наиболее перспективным видом для биоконверсии лигноцеллюлозных соединений является *Pleurotus pulmonarius* [158, 159]. Его высокая эффективность в разложении этих соединений, включая одубину, подтверждена в исследовании [160]. Химический анализ субстрата до и после культивирования показал снижение содержания лигнина и экстрактивных веществ, что свидетельствует о высокой ферментативной активности гриба. Оптимальные показатели роста мицелия были достигнуты при предварительной обработке субстрата методом кавитации, что подчеркивает значимость подготовительных этапов для повышения эффективности биоконверсии. Добавление дополнительных компонентов в субстрат, таких как пшеничная солома, способствовало улучшению роста мицелия и формированию плодовых тел [161].

В процессе биотрансформации лигноуглеводных соединений происходит разложение сложных полисахаридов и лигнина, что повышает доступность питательных веществ для микрофлоры пищеварительной системы животных. Кроме того, переработанные субстраты могут быть использованы в качестве органических удобрений, способствующих восстановлению плодородия почв [118-120].

В современных условиях животноводства особое внимание уделяется разработке экологически безопасных кормовых добавок, обладающих высокой пищевой ценностью и положительно влияющих на здоровье животных. Биопрепараты на основе микромицетов, включая *Pleurotus*, могут стать перспективным компонентом сбалансированных кормовых рационов, обеспечивая повышение продуктивности животных и снижение зависимости от традиционных кормовых ресурсов.

Во всём мире, включая Россию, активно разрабатываются альтернативные экологически безопасные кормовые добавки для животноводства. Комплексный подход к переработке древесной биомассы позволяет не только рационально утилизировать отходы лесной промышленности, но и получать высокоэффективные биопродукты, способствующие устойчивому развитию сельского хозяйства.

Таким образом, применение микробиологических методов переработки лигноуглеводных материалов с участием продуцентов, таких как *Trichoderma*, *Ganoderma* и *Pleurotus*, создаёт новые возможности для эффективной утилизации древесных отходов. Этот подход не только обеспечивает рациональное использование природных ресурсов, но и способствует получению биологически активных соединений, востребованных в биотехнологии и устойчивом природопользовании.

Выводы к главе 1

Аналитический обзор диссертации посвящен исследованию компонентного состава коры хвойных пород и направлениям ее использования и

переработки. Важно отметить, что в последние годы интерес к растительным экстрактам, включая экстракты из коры хвойных пород, значительно возрос, так как эти вещества обладают множеством полезных свойств и широким спектром применения.

В настоящее время Российская Федерация испытывает дефицит в растительных экстрактах, обладающих дубящими свойствами, что создает потребность в проведении исследований по поиску альтернативных источников сырья. Кора хвойных пород является одним из таких потенциальных источников, поскольку она содержит ценные химические вещества. Например, танины, содержащиеся в коре, могут использоваться в качестве дубильных веществ в кожевенной и текстильной промышленности, а также в производстве лекарственных средств, косметики и пищевых добавок.

Исследования в данной области могут привести к разработке новых методов их извлечения и последующей обработки послеэкстракционного остатка коры хвойных пород, что позволит увеличить производство ценных химических веществ, таких как танины, и решить проблему комплексного использования древесной коры.

Анализ научной и технической литературы свидетельствует о высокой перспективности использования МЭА в качестве экстрагента.

Благодаря этому возможно будет удовлетворить растущий спрос на растительные экстракты и создать новые перспективные направления использования коры хвойных пород.

Таким образом, дальнейшие исследования в области компонентного состава коры хвойных пород и направлений ее использования представляют собой важную задачу, которая может способствовать развитию отечественной лесохимической промышленности и внедрению инновационных технологий в производство.

В соответствии с поставленной **целью** исследования решались следующие задачи:

- изучить компонентный состав коры хвойных пород;

- установить влияние технологических факторов на выход и доброкачественность дубильного экстракта и разработать оптимальный режим процесса экстракции коры водным раствором МЭА;

- исследовать состав экстрактов, установить срок годности их при хранении в жидкой форме, а также оценить пригодность использования в кожевенном и текстильном производствах;

- изучить компонентный состав послеэкстракционного остатка (одубины) и установить возможность его использования для биоконверсии;

- исследовать химический состав продуктов биоконверсии одубины базидиомицетами и провести их апробацию в качестве кормового продукта;

- разработать технологическую схему опытного производства жидкой формы дубильного экстракта из коры хвойных с утилизацией одубины.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов и схема исследования

Объектом исследования служила воздушно-сухая кора сосны обыкновенной (Pinus sylvestris L.) и лиственницы сибирской (Larix sibirica Ledeb.), измельчённая на дезинтеграторной установке до фракции 0,5–1 мм для повышения эффективности экстракции. Подготовленное сырьё хранили в лабораторных условиях. Схема исследования представлена на рисунке 2.1.

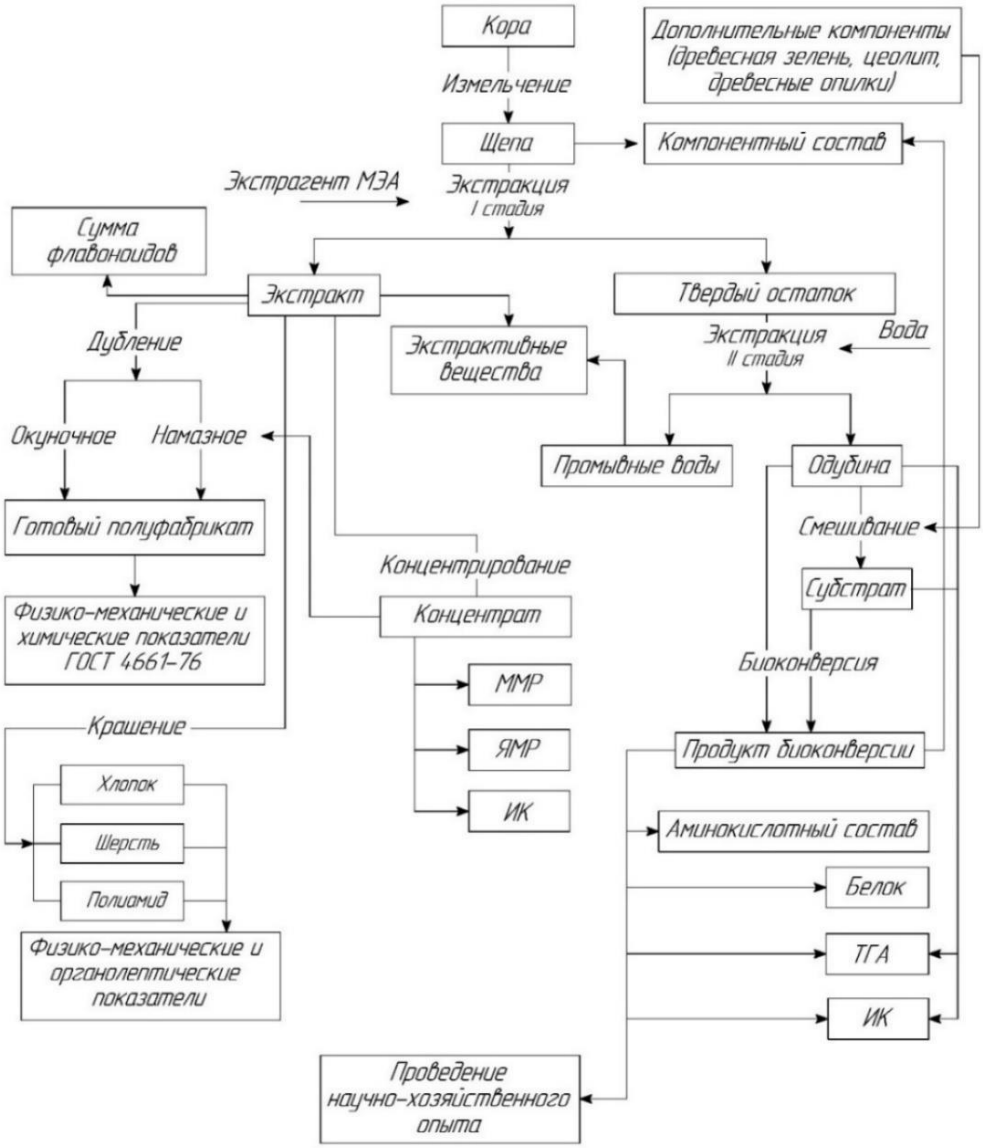


Рисунок 2.1 – Схема исследования коры хвойных

Экстракцию проводили в две последовательные стадии. На первом этапе процесс осуществляли в стеклянном реакторе с применением моноэтаноламина (МЭА) в качестве экстрагента, при этом разрабатывали и оптимизировали параметры экстракции для достижения максимального выхода целевых соединений. На втором этапе проводили промывку твердых остатков горячей водой, что способствовало удалению остатков экстрагента и дополнительному извлечению экстрактивных веществ.

Полученный экстракт оценивали путем количественного определения экстрактивных веществ и суммы флавоноидов. Исследуемый экстракт использовали в технологических процессах дубления кожи окуночным и намазным методами. В результате оценивали физико-механические и химические характеристики полуфабриката в соответствии с требованиями ГОСТ 4661-76. Дополнительно изучали красильные свойства экстракта: проводилось окрашивание текстильных материалов различной природы (хлопок, шерсть, полиамид) с последующим анализом их физико-механических и органолептических параметров. Экстракты концентрировали на роторном испарителе при пониженном давлении до остаточного содержания воды не более 5 %, что повышало концентрацию целевых соединений. Этот этап проводили для изучения состава экстрактов методами ЯМР, ММР и ИК-спектроскопии, а также для оценки влияния концентрирования на их свойства.

Твердый остаток после экстракции, в зависимости от экспериментальных условий, модифицировали путем смешивания с дополнительными компонентами (древесная зелень, цеолит, древесные опилки) с целью формирования косубстрата, пригодного для биоконверсии. В качестве микроорганизмов-деструкторов использовали базидиомицеты *Pleurotus pulmonarius* (Fr.) Quél (штамм PP-3.2) и *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst (штамм Gl4-16A). Определение компонентного состава продуктов биоконверсии, одубины и исходного сырья осуществлялось в соответствии с методиками, принятыми в химии растительного сырья.

Полученный кормовой продукт анализировали на содержание белка, аминокислотный состав и ТГА, ИК для оценки их химического состава и возможных направлений применения. Для комплексной оценки эффективности полученного продукта был проведен научно-хозяйственный опыт.

2.2 Компонентный состав коры хвойных пород и одубины до и после биоконверсии

Исследование компонентного состава проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья, в расчёте на абсолютно сухую навеску растительного сырья. В исходных образцах определяли влажность методом высушивания при температуре (103 ± 2) ºС, проводили экстракцию горячей водой и спиртом, в послеэкстракционных остатках определяли содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, а также лигнина [31, 162].

2.3 Разработка условий процесса экстракции

Экстракцию коры проводили в круглодонных колбах с обратным холодильником. Разработка условий первой стадии экстракции была необходима для достижения максимального выхода экстрактивных веществ и флавоноидов. Поскольку эффективность извлечения этих соединений определяется такими параметрами, как температура, длительность процесса, соотношение сырья и экстрагента, а также его концентрация, то некоторые из них были выбраны в качестве ключевых факторов, для которых были определены интервалы их варьирования. Остальные факторы на основе анализа литературных данных и результатов предварительных экспериментов были застабилизированы на определенном уровне.

Для построения математической модели, проверки ее адекватности и определения значимости каждого учитываемого технологического параметра было изучено влияние концентрации моноэтаноламина и продолжительности

процесса экстракции на первой стадии на выход и качество экстракта. В основе планирования эксперимента был положен план второго порядка – план на кубе (план *Ко-2*), который обладает хорошими статистическими характеристиками при небольшом количестве экспериментальных точек. Основные факторы и уровни их варьирования приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные переменные факторы эксперимента и уровни их варьирования для экстракции коры сосны обыкновенной

Характеристика плана	Переменные факторы	
	концентрация МЭА, %, X_1	продолжительность, ч, X_2
Основной уровень, X (0)	3,0	3,0
Шаг варьирования	2,0	2,0
Верхний уровень, X (+1)	5,0	5,0
Нижний уровень, X (-1)	1,0	1,0

На основании ранее проведенных исследований, температура и продолжительность процесса были за стабилизированы на следующем уровне: температура – 90-95 °С, продолжительность экстракции – 5 ч.

В качестве параметров оптимизации были выбраны: $У_1$ – выход экстрактивных веществ, % от а. с. с.; $У_2$ – содержание суммы флавоноидов (СФ), % от а. с. в. Уравнения регрессии и значения факторов процесса экстракции получены при помощи пакета программы *STATGRAPHICS*® Centurion [163].

Матрица планирования эксперимента экстракции коры лиственницы водным раствором моноэтаноламина, приведена таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные переменные факторы эксперимента и уровни их варьирования для экстракции коры лиственницы сибирской

Характеристика плана	Переменные факторы	
	концентрация МЭА, %, X_1	жидкостный модуль, X_2
Основной уровень, X (0)	2,75	10,0
Шаг варьирования	2,25	4,0
Верхний уровень, X (+1)	5,00	14,0
Нижний уровень, X (-1)	0,50	6,0

Величина жидкостного модуля, чтобы обеспечить высокую скорость процесса экстрагирования варьировалась от 6 до14. Концентрация МЭА составляла 0,5; 2,75 и 5,0 %. Для получения достоверных результатов все экс-

перименты дублировались.

На основании ранее проведенных исследований, температура и продолжительность были за стабилизированы на том же уровне, как и для коры сосны: температура – 90-95 °С, продолжительность процесса – 5 ч.

В качестве параметров оптимизации были выбраны: $У_1$ – выход экстрактивных веществ, % от а. с. с.; $У_2$ – содержание суммы флавоноидов (СФ), % от а. с. в. в пересчете на рутин. Для математической обработки экспериментальных данных использовали пакет программы *MathCad* 14.

2.4 Определение содержания суммы флавоноидов

Количественное содержание суммы флавоноидов в экстрактах определяли методом комплексообразования с металлами на спектрофотометре УФ 3000. Танины легко образуют комплексы с ионами металлов. К объему аликвоты экстракта прибавляли 2 %-й спиртовый раствор хлорида алюминия, доводили 95 %-м этиловым спиртом до 25 мл. Измеряли оптическую плотность при длине волны 410 нм на фоне этилового спирта [164].

2.5 Определение общего содержания полифенолов

Общее содержание полифенолов (TPC) определяли спектрофотометрическим методом с использованием реактива Фолина-Чокальтеу. Важным фактором при использовании реактива Фолина-Чокальтеу является наличие фенольных групп, которые могут восстанавливать молибден Mo^{6+} и вольфрам W^{6+} в составе реактива до их более низких степеней окисления Mo^{5+} и W^{5+}, что сопровождается образованием синего окрашивания [165].

Анализ выполнен в лаборатории химии природных соединений и биоаналитики в центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия).

2.6 Определение молекулярно-массового распределения компонентов экстрактов

Молекулярно-массовое распределение вещества определяли методом гель-фильтрационной эксклюзионной хроматографии.

Эксклюзионная высокоэффективная жидкостная хроматография выполнена с использованием ВЭЖХ системы LC-20 *Prominence (Shimadzu*, Япония), состоящей из автосамплера SIL-20A, двухплунжерного насоса LC-20AD, вакуумного дегазатора DGU-A3, термостата колонок STO-20A, спектрофотометрического детектора SPD-20A.

Разделение компонентов химикатов проводилось на колонке для анализа полимеров MCX 300×8 мм с размером пор 1000+10000 A (*PSS*, Германия). Термостатирование колонки осуществлялось при 40 °C, скорость потока подвижной фазы – 1,0 мл/мин, объем вводимой пробы – 20 мкл. Время анализа 30 мин. Детектирование проводилось с использованием спектрофотометрического детектора на длине волны 280 нм.

В качестве элюента использовался раствор гидроксида натрия (0,05 М). Градуировка системы проводилась по стандартным образцам поли(стиролсульфоната) натрия (PSS, Германия) с известными молекулярными массой в диапазоне от 800 до 150000 Да.

Концентрация стандартных образцов составляла ≈ 1 мг/мл. Растворитель – элюент (0,05 М NaOH). Сбор и обработка данных осуществлялись с помощью ПО *WinGPC (PSS*, Германия).

Подготовка образца к анализу проводилась путем его растворения в 0,05 М NaOH. После растворения полученный раствор фильтровали через шприцевой фильтр и вводили необходимый объем в хроматографическую систему. Анализ выполнен в лаборатории химии природных соединений и биоаналитики в центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова Архангельск, Россия

2.7 Анализ экстрактов методом ЯМР-спектроскопии

Навеску образца (50-80 мг) смешивали со 700 мкл смеси растворителей дейтерированной водой (D2O)/ацетон-d6 в соотношении ~ 3:1 (v/v), встряхивали на вортексе и центрифугировали. 600 мкл полученного раствора переносили в ампулу для ЯМР анализа. Регистрация спектров осуществлялась при температуре 25,0 °С на спектрометре *ЯМР AVANCE* III 600 (Bruker, *Ettlingen, Germany*) с резонансной частотой 600 МГц для ЯМР ^{1}H. Прибор оснащён широкополосным двухканальным датчиком высокого разрешения, позволяющим регистрировать спектры ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P и других ядер в жидких образцах. Программное обеспечение *Topspin* 3.2 (*Bruker, Germany*) использовалось для регистрации и обработки спектров. Параметры регистрации представлены в таблицах 2.3 и 2.4. Назначение сигналам для идентификации конкретных структур было выполнено путем сопоставления данных из 2D ЯМР-спектров ^{1}H-^{13}C HSQC и ^{1}H-^{13}C HMBC, а также с использованием экспертной системы *ACD/Structure Elucidator (ACD/Labs*, Торонто, Онтарио, Канада).

Таблица 2.3 – Параметры, используемые для регистрации 1D спектров

Параметр	^{1}H
Импульсная последовательность (PULPROG)	zg
Спектральная ширина (SW, Гц)	9014,42
Центр спектра (O1P, ppm)	5,719
Время накопления сигнала (AQ, с)	3,6
Разрешение (FIDRES, Гц)	0,27
Число сканов (NS)	8
Количество циклов (TD0)	1
Задержка между сканами (D1, с)	1

Таблица 2.4 – Параметры, используемые для регистрации 2D спектров

Параметр	^{1}H-^{13}C HSQC	^{1}H-^{13}C HMBC
Импульсная последовательность (PULPROG)	hsqcetgpsisp2.3	hmbcetgpl3nd
Число точек (TD)	1024×256	2048×512
Число сканов (NS)	16	48
Параметры окна, м.д. - ширина (SW) - центр (O1P)	 12,0 и 240 5,00 и 98,2	 12,0 и 240 5,00 и 105
Задержка (D1, с)	2	2

Анализ выполнен в лаборатории химии природных соединений и био-

аналитики в центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова Архангельск, Россия.

2.8 Твердофазное культивирование

В работе применялся твердофазный метод культивирования, представляющий собой биотехнологический процесс, который осуществляется в массе измельченного и влажного твердого субстрата с различной формой и размерами частиц. Этот метод предназначен для биоконверсии растительного сырья в более ценные продукты, такие как плодовые тела, кормовые добавки, вторичные ферменты и метаболиты [166].

Подготовку субстратов для твердофазного культивирования проводили следующим образом: измельченный растительный субстрат доводили до 70 %-й влажности водой, помещали в чашки Петри и стерилизовали 30 мин под давлением $1{,}01 \cdot 10^5$ Па нескольку раз в автоклаве ВК-75.

Для твердофазного культивирования с целью получения продуктов использовали: базидиальные грибы рода *Pleurotus pulmonarius* (Fr.) *Quél* (штамм PP-3.2) и *Ganoderma lucidum* (Curtis) *P. Karst* (штамм Gl4-16A)

2.9 Определение ростовых параметров грибов

По мере роста оценивали ростовые параметры культуры, используя следующие показатели: диаметр и плотность колонии, а также высоту мицелия. Эксперименты проводились в трех повторностях. Каждые 2-3 сут, в течение 20 сут измеряли диаметр колонии в двух направлениях. Также наблюдали за их культурально-морфологическими признаками (текстура и форма колоний, пигментация мицелия, наличие экссудата и др.), плотностью и высотой воздушного мицелия. На основании полученных данных вычисляли ростовой коэффициент (РК) и скорость роста колонии (СР, мм/сут).

Штаммы, в зависимости от значений ростовых коэффициентов, условно делили на быстрорастущие (РК>100), растущие со средней скоростью (РК=50-100) и медленнорастущие (РК<50) [167].

Убыль массы субстрата определяли весовым методом.

2.10 Определению белка по методу Къельдаля

Образец массой от 0,5-1,5 г (в зависимости от вида продукции) взвешивали на фильтровальной бумаге, заворачивали и переносили в пробирку для разложения. В каждую пробирку с образцом добавляли одну таблетку катализатора, 10 мл концентрированной серной кислоты и помещали пробирки в дигестр, запуская программу [168].

После окончания разложения образца пробирки вынимали и давали остыть до 50-60 °С. После охлаждения пробирки устанавливали в автоматическую установку UDK 159, запускали программу автоматического титрования. По окончании титрования и расчета прибор выводил результат на дисплей. Исследования проведены в НИИЦ ФГБОУ ВО Красноярский ГАУ.

2.11 Термический анализ субстратов до и после биоконверсии

Термогравиметрический анализ осуществлялся с использованием прибора TG 209 F1 *(«NETZSCH»,* Германия). Термогравиметрия (ТГ/ДТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы исследуемого образца и выделение летучих веществ разной природы в зависимости от программируемой температуры нагревания. Метод ТГ/ДТГ широко используется для исследования основных полимерных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина), а также для определения соотношения её ароматических и углеводных фракций.

Образцы анализировали в атмосфере воздуха при следующих условиях: скорость нагрева – 10; 20; 40 ºС/мин$^{-1}$ в температурной области от 25 до

700 ˚С, скорость потока защитного и продувочного газов – 20 мл/мин$^{-1}$; масса образца от 2,50 до 2,99 мг, тигель корундовый цилиндрической формы. Калибровка TG 209 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемым к приборам. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ, поставляемого с прибором – «*NETZSCH Proteus Thermal Analysis* 4.8.4». Анализ выполнен в Институте леса им. В. Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск, Россия.

2.12 ИК-Фурье спектроскопия МЭА-экстрактов и субстратов до и после биоконверсии

ИК-Фурье спектроскопия (ИКФС) является одним из распространенных методов определения молекулярных структур, идентификации соединений в биологических образцах, а также исследования сложных полимеров. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

ИКФС хорошо зарекомендовала себя при анализе основных компонентов древесины, поскольку это быстрый и часто используемый метод определения химического состава сложных образцов. При помощи метода могут быть проанализированы изменения в кристаллической структуре целлюлозы, особенности строения лигнина. В исследовании ИК-спектры были получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра «*VERTEX 80V» (Bruker Optics*, Германия) в спектральном диапазоне от 8000 до 350 см$^{-1}$. Спектральное разрешение ±0,2 см$^{-1}$; воспроизводимость волнового числа ±0,05 см$^{-1}$. Для снятия спектров использовали тонкие таблетки бромида калия с запрес-

сованными в них образцами: 1,5 мг растирали в ступке со 100 мг KBr; измельченный материал помещали в пресс-форму. Анализ спектров осуществляли в программной среде *«OPUS»*. Анализ выполнен в Институте леса им. В. Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск, Россия.

2.13 Получение опытных партий дубильного экстракта и кормового продукта для апробации у потенциальных потребителей

Наработку опытной партии дубильных экстрактов проводили в соответствии с разработанным технологическим режимом. Экстракцию коры лиственницы и сосны осуществляли в две стадии (см. рисунок 2.1). На первой стадии экстракцию проводили 5 %-м водным раствором МЭА при температуре кипения в течение 5 ч, гидромодуль – 14. По завершении экстракции раствор отделяли от твёрдого остатка методом фильтрования через хлопчатобумажную ткань. Полученные экстракты первой стадии анализировали для оценки содержания сухих веществ, флавоноидов и pH раствора, отслеживая их изменения в зависимости от срока хранения, что позволило определить стабильность экстрактов и влияние условий хранения на их технологические характеристики.

Полученный на первой стадии экстракт подвергали концентрированию путём выпаривания избыточной влаги на водяной бане до четырёхкратного уменьшения объёма, а также использовали для оценки дубильных и красильных свойств.

Для получения кормового продукта в качестве исходного сырья использовали одубину коры сосны, полученную после первой стадии экстракции, которую подвергали дополнительной обработке – второй стадии экстракции. На этом этапе для дополнительного извлечения водорастворимых соединений применяли горячую воду, используя аппарат кавитационного типа, при этом процесс продолжался 20-25 мин. По завершению экстракции раствор, также, как и после первой стадии, отделяли от твёрдого остатка ме-

тодом фильтрования через хлопчатобумажную ткань.

В качестве дополнительного компонента субстрата на основе одубины использовали древесные опилки, предварительно обработанные горячей водой с применением лабораторного гидродинамического диспергатора роторно-пульсационного типа. Кавитационная обработка проводилась при интенсивном гидродинамическом воздействии в течение 20-25 мин, что способствовало деструкции структуры древесины и повышению её доступности для последующей биоконверсии [169]. После обработки кавитированные опилки отделяли от водной фазы фильтрованием через хлопчатобумажную ткань. На основе полученных компонентов формировали субстрат для кормового продукта, включающий твёрдый остаток после экстракции дубильных веществ из коры сосны (одубину после второй стадии), свежеизготовленные кавитированные древесные опилки сосны, а также опилки, подвергшиеся длительному хранению, при этом количественное соотношение компонентов в композиции составляло 50:25:25 соответственно.

Подготовленный субстрат подвергали биоконверсии методом твердофазного культивирования в течение 13 сут при контролируемых параметрах: температура – 25 °С, влажность – 70 %. В качестве биодеструктора использовали культуру *Pleurotus pulmonarius* (Fr.) *Quel*. (штамм PP-3.2), обладающую высокой способностью к разложению лигноцеллюлозных субстратов.

2.14 Определение температуры свариваемости мехового полуфабриката

Для определения температуры сваривания применяли специальный прибор [170, 171]. С помощью резаков из кожи вырубали образцы длиной 56 мм и шириной 5 мм. Образец кожи насаживали отверстиями на неподвижный крючок стержня и крючок, соединенный с ниткой. В емкость наливали дистиллированную воду для кожи с температурой сваривания до 100 °С или смесь глицерина с водой в весовом отношении (80:20), для кожи с тем-

пературой сваривания свыше 100 °С. Образец кожи полностью погружали в жидкость и плотно закрывали ёмкость крышкой. Нитку с грузом перекидывали через ролик и устанавливали стрелку на нулевое деление шкалы. Проверяли положение термометра, шарик которого должен находиться против нижней половины образца. Воду или смесь глицерина с водой нагревали так, чтобы температура повышалась на 2 °С в минуту. В момент сдвига стрелки отмечали температуру, которую принимали за температуру сваривания кожи.

Температуру сваривания определяли в трех проворностях, отклонение от среднего арифметического значения каждого определения составляет не более ±2 °С [170].

2.15 Определение физико-химических показателей мехового полуфабриката

В меховом полуфабрикате определяли физические характеристики: разрывная нагрузка овчины площадью свыше 40 дм^3 и разрывное удлинение овчины при напряжении 4,9 МПа [172]; а также химические показатели: массовая доля несвязанных жировых веществ в волосяном покрове [173]; массовая доля не связанных жировых веществ в кожевой ткани [174]; pH водной вытяжки кожевой ткани [175]; массовая доля влаги в кожевой ткани [175]; массовая доля золы в кожевой ткани [176].

2.16 Определение устойчивости окраски к истиранию окрашенных растительными экстрактами текстильных материалов

Меру устойчивости окрашенного материала к истиранию выражают степенью окрашивания белой хлопчатобумажной ткани, применяемой для истирания, с помощью серой шкалы [177].

Образцы истирают белой хлопчатобумажной тканью, имеющей установленный метод испытаний, размер и материал, путем реверсивного движе-

ния ее при предписанном усилии давления и количестве циклов. Мерой окрашивания белой хлопчатобумажной ткани определяют устойчивость окраски. Проводят два испытания: для первого испытания применяют сухую, для второго – влажную истирающую хлопчатобумажную ткань.

Выводы к главе 2

В данной главе были детально описаны методы исследования, направленные на изучение процесса экстракции из коры сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.).

Экстракция осуществлялась в две стадии: на первой использовался МЭА в качестве экстрагента, а на второй – промывка остатка горячей водой. Оптимизация параметров экстракции, включая концентрацию экстрагента, гидромодуль и продолжительность процесса, позволила достичь максимального выхода целевых соединений. Математическая обработка данных проводилась с использованием *STATGRAPHICS® Centurion и MathCad* 14, что обеспечило построение регрессионных моделей и определение значимости факторов экстракции.

Для характеристики полученных экстрактов использовались спектрофотометрические методы, ЯМР- и ИК-спектроскопия и гель-фильтрационная хроматография. Определение содержания флавоноидов и полифенолов проводилось с применением комплексообразования и реактива Фолина-Чокальтеу.

Исследовано влияние экстрактов на технологические процессы дубления кожи, а также их красильные свойства при нанесении на текстильные материалы различного происхождения. Окрашенные ткани анализировались на устойчивость к истиранию, что позволило оценить потенциал экстрактов в текстильной промышленности.

Кроме того, твердый остаток после экстракции подвергался биодеструкции с применением базидиомицетов *Pleurotus pulmonarius* и *Ganoderma*

lucidum. Исследование ростовых параметров грибов, анализ состава субстратов до и после биоконверсии, а также определение химического состава конечного кормового продукта показали перспективность данного подхода для создания экологически безопасных кормовых добавок.

Проведенные исследования позволили разработать эффективный способ комплексной переработки коры хвойных пород, основанный на экстракции водным раствором моноэтаноламина, подтвердить технологическую применимость полученных экстрактов в кожевенной и текстильной промышленности, а также использовать одубину в качестве сырья для производства кормового продукта.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На сегодняшний день вопросы использования отходов деревообрабатывающих производств, таких как кора хвойных пород, являются актуальными. Создание новых технологий комплексной и рациональной переработки сырья основывается на химическом и биотехнологическом воздействиях.

Кора хвойных пород содержит значительное количество полезных компонентов, таких как флавоноиды, танины, и другие ценные компоненты, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, косметику, пищевую промышленность и другие [178].

Целью данной работы является разработка технологии комплексной переработки коры хвойных пород на основе экстракции ее водным раствором моноэтаноламина. Экспериментальная часть работы направлена на изучение химического состава коры лиственницы и сосны, разработку оптимальных условий процесса экстракции для получения максимального выхода экстрактивных веществ, а также исследование возможности использования послеэкстракционного остатка для биоконверсии.

Исследования, проведенные в рамках данной работы, позволят расширить знания о потенциале биомассы хвойных пород, в частности их коры в качестве сырья для получения ценных продуктов. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейших исследованиях и разработках новых технологий переработки растительного сырья.

3.1 Компонентный состав коры хвойных пород

В работе был исследован компонентный состав коры сосны обыкновенной и лиственницы сибирской. Все расчеты приведены на единицу абсолютно сухого сырья (а.с.с.), относительная стандартная ошибка опыта не

превышала 5 %. Влажность коры сосны 6,7 %; лиственницы 6,5 %.

Результаты исследования компонентного состава коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Компонентный состав коры хвойных пород

Компонент	Содержание, % а. с. с	
	сосна	лиственница
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	23,4±1,33	14,5±0,65
Вещества, экстрагируемые горячей водой	6,1±0,30	5,4±0,21
Легкогидролизуемые полисахариды	14,4±0,45	14,9±0,56
Трудногидролизуемые полисахариды	27,8±0,55	24,8±0,82
Негидролизуемые вещества	25,1±0,32	36,4±0,29
Минеральные вещества	1,3±0,11	3,3±0,14

Из результатов исследования, приведенных в таблице 3.1, видно, что кора хвойных пород представлена как низко-, так и высокомолекулярными соединениями. При этом содержание экстрактивных веществ в коре сосны обыкновенной, извлекаемых 96 %-м этиловым спиртом на 38,1 % больше, чем в коре лиственницы сибирской. Водорастворимых веществ в сосновой коре на 11,5 % больше, чем в лиственнице. Среди экстрактивных веществ особый интерес представляют полифенольные соединения, которые обладают антибактериальной, антиоксидантной и дубящей способностью. В коре, как известно, присутствуют как в свободном, так и в связанном состоянии флавоноиды. Показано [41], что в коре лиственницы содержатся практически все классы полифенолов: фенолкислоты и их эфиры, мономерные флавоноиды, спирофлавоноиды, а также олигомерные и полимерные флавоноидные соединения.

Количество легкогидролизуемых полисахаридов в коре сосны и лиственницы существенно не отличается. В лиственнице содержание трудногидролизуемых полисахаридов на 10,8 % меньше, чем в сосне. На долю негидролизуемых веществ, в состав которых входят фенольные соединения, такие как лигнин и другие конденсированные структуры, приходится: до 36,4 % – в коре лиственницы, и 25,1 % – в коре сосны. Содержание минеральных веществ составляет 1,3-3,3 %, при этом в коре лиственницы содержится больше

минеральных веществ, таких как калий, кальций, магний и фосфор [179]. Кора сосны беднее минеральными веществами и содержит преимущественно кальций и калий [180]. Эти минералы необходимы для поддержания здоровья растения и роста его тканей, исключением является азот и фосфор.

Таким образом, кора сосны обыкновенной и лиственницы сибирской может быть использована в качестве сырья для извлечения экстрактивных веществ. Высокое содержание экстрактивных веществ, таких как фенолы и флавоноиды, представляет особый интерес, поскольку их антиоксидантная способность открывает широкий спектр применений. Переработка древесных отходов в дубильный экстракт способствует утилизации отходов лесоперерабатывающего производства и созданию дополнительного источника дохода для предприятий [181].

3.2 Экстракция коры с использованием моноэтаноламина

Как отмечено в аналитическом обзоре, дубильные вещества участвуют в биологическом окислении, росте и развитии растений. В промышленности их применяют в кожевенном производстве, регулировании вязкости буровых растворов, очистке нефти, обогащении руд, а также при изготовлении пластмасс, фанеры и мебели [76-89].

Применение МЭА, как показано в аналитическом обзоре [109-117], способствует повышению степени извлечения фенольных соединений, предотвращает их окисление и конденсацию, а также сохраняет углеводный комплекс, улучшая качество экстракта. С технологической и экономической точек зрения экстрагент на основе МЭА в наибольшей степени соответствует требованиям, предъявляемым к экстрагенту.

Известно, что на скорость процесса экстракции и выход экстрактивных веществ влияет целый ряд факторов: размер частиц сырья, капиллярно-пористая структура, природа экстрагента, гидромодуль, температура и продолжительность процесса экстракции. Основные факторы, влияющие на про-

цесс экстракции, были отобраны на основании литературных данных и серии предварительных исследований [182-184]; часть факторов, была застабилизирована на определенном уровне, а другая часть варьировалась.

Процесс экстракции (см. п. 2.1) проводили в две последовательные стадии. На первой стадии в качестве экстрагента использовали МЭА, обеспечивающий селективное извлечение целевых соединений. Вторая стадия заключалась в промывке остатка горячей водой, что способствовало повышению выхода экстрактивных веществ и более полному обесфеноливанию одубины как потенциального субстрата.

Оптимизацию параметров экстракции проводили для первой стадии, так как именно на этом этапе происходило основное извлечение целевых компонентов. В качестве сырья для извлечения дубящих веществ экстракцией МЭА использовали кору сосны обыкновенной, так как данная порода является наиболее перерабатываемой на территории Красноярского края.

Измельчение сырья осуществлялось на дезинтеграторной установке, обеспечивающей получение однородной массы с размером частиц до 1 мм.

Температурный режим установлен в диапазоне 90-95 °С, так как этот интервал обеспечивает оптимальный баланс между интенсивностью массопереноса, растворимостью целевых соединений и предотвращением их термической деградации.

Гидромодуль был зафиксирован на уровне 14, так как экспериментальные данные показали, что именно при этом соотношении массы экстрагента к массе сырья достигается оптимальный выход экстрактивных веществ. Так, при гидромодуле 14 выход экстрактивных веществ составил 53,7 %, что на 14,5 % выше по сравнению с гидромодулем 12 (45,9 %). Дальнейшее увеличение гидромодуля до 16 приводит лишь к незначительному приросту выхода экстрактивных веществ – на 2,5 % относительно гидромодуля 14 [182].

Для оптимизации и построения математической модели процесса экстракции, проверки её адекватности был реализован факторный эксперимент и изучено влияние концентрации моноэтаноламина и продолжительности

экстрагирования на выход экстрактивных веществ и содержание в экстракте флавоноидов.

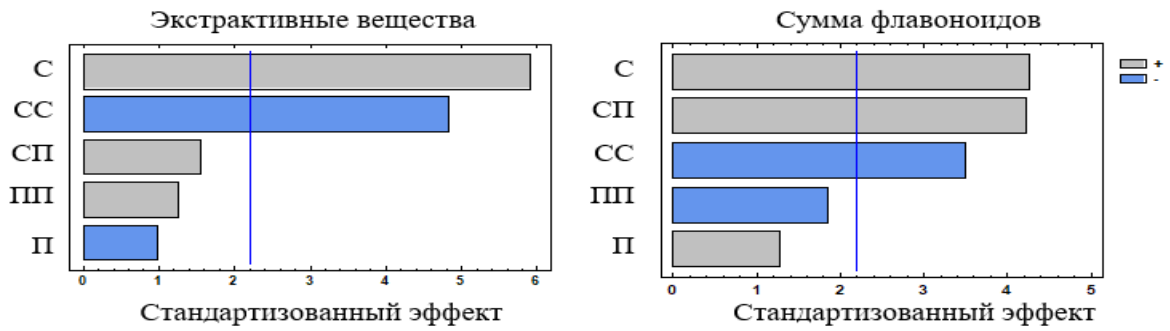
В качестве независимых переменных были выбраны концентрация экстрагента МЭА, X_1 – 1,0-5,0 %; и продолжительность процесса, X_2 – 1-5 ч. В качестве выходных параметров выбраны: выход экстрактивных веществ – $У_1$, % а. с. с. и суммы флавоноидов – $У_2$, % а. с. с.

План и результаты реализации факторного эксперимента экстракции коры сосны приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – План и результаты факторного эксперимента по оптимизации экстракции коры сосны обыкновенной

Факторы эксперимента		Выход экстрактивных веществ $У_1$, % а. с. с.			Выход суммы флавоноидов, $У_2$, % а. с. с.		
Концентрация МЭА, X_1, %	Продолжительность, X_2, ч	$У_1^1$	$У_1^2$	$У_{1ср.}$	$У_2^1$	$У_2^2$	$У_{2ср.}$
5	5	54,7	56,2	55,5±0,8	38,1	35,1	36,6±1,5
3	5	55,2	55,8	55,5±0,3	29,7	30,4	30,1±0,4
1	5	37,7	36,7	37,2±0,5	15,6	17,2	16,4±0,8
5	3	50,6	49,4	50,0±0,6	34,4	31,1	32,7±1,6
3	3	50,7	47,9	49,3±1,4	28,5	29,1	28,8±0,2
1	3	35,4	37,4	36,4±1,0	19,3	17,4	18,3±0,9
5	1	51,4	48,4	49,9±1,5	25,9	25,1	25,5±0,4
3	1	43,2	47,4	45,3±2,1	23,2	25,0	24,1±0,9
1	1	36,4	37,4	36,9±0,5	15,7	17,3	16,5±0,8

Для оценки влияния независимых переменных на выходной параметр были получены диаграммы карты Парето, представленные на рисунке 3.1.



П – продолжительность, ч; С – концентрация МЭА, %;

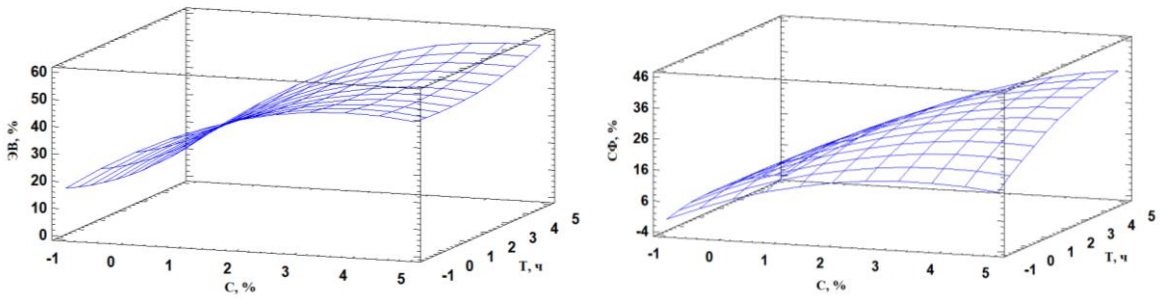
Рисунок 3.1 – Стандартизированные диаграммы Парето для выхода экстрактивных веществ и суммы флавоноидов в экстракте от выбранных факторов варьирования в результате экстрагирования коры сосны обыкновенной

Анализ карты Парето позволяет определить, какие факторы и степень их влияния оказывают наибольшее воздействие. На диаграмме Парето стандартизованный эффект отображается в виде линии, которая подчеркивает важность каждого фактора в результате процесса экстракции. Каждый фактор (концентрация МЭА и продолжительность) изображен в порядке убывания значимости. На выход экстрактивных веществ, согласно диаграмме Парето, существенную роль оказывает концентрация МЭА. На содержание флавоноидов влияет как концентрация МЭА, так и продолжительность, а также их парное взаимодействие.

В результате математической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии и поверхности откликов (рисунок 3.2), которые имеют следующий вид [182-185]:

$$У_1 = 27{,}2166 + 11{,}3383X_1 - 1{,}87783X_2 - 1{,}42979X_1^2 + 0{,}32725X_1X_2 + 0{,}373021X_2^2 \quad (3.1)$$

$$У_2 = 8{,}65103 + 6{,}43815X_1 + 1{,}93456X_2 - 0{,}816833X_1^2 + 0{,}695312X_1X_2 - 0{,}432083X_2^2 \quad (3.2)$$



ЭВ – выход экстрактивных веществ, %; СФ – выход суммы флавоноидов, %.
Т – продолжительность, ч; С – концентрация МЭА, %;

Рисунок 3.2 – Поверхности отклика, полученные в результате экстрагирования коры сосны обыкновенной

Результаты регрессионного анализа показывают, что на процесс извлечения экстрактивных веществ сосновой коры существенную роль оказывает концентрация моноэтаноламина и продолжительность экстракции. На статистическую значимость влияет концентрация МЭА, а также парное взаимодействие с продолжительностью. Так, увеличение концентрации МЭА приводит к увеличению как выхода экстрактивных веществ, так и содержания в

них суммы флавоноидов. Следует отметить, что увеличение продолжительности процесса экстракции 1 %-м раствором МЭА более 1 часа не оказывает существенного влияния на выход экстрактивных веществ и флавоноидов. При этом доброкачественность (отношение содержания флавоноидов к выходу экстрактивных веществ) составляет около 42 %. Повышение концентрации МЭА до 3 % позволяет увеличить выход экстрактивных веществ от 42 до 55 %, при этом доброкачественность экстракта увеличивается до 54 %. При использовании 5 %-го МЭА выход экстрактивных веществ составляет 56 %, доброкачественность дубильного экстракта 62-65 %.

Характеристика экстракта, полученного из коры сосны, представлена в таблице 3.3.

Разработанный режим экстракции обеспечивает максимальный выход экстрактивных веществ при сохранении их высокого качественного состава. Установлено, что наибольшая эффективность экстракционного процесса достигается при следующих параметрах: концентрация МЭА – 5 %; гидромодуль – 14; продолжительность – 5 ч.

Таблица 3.3 – Характеристика МЭА-экстракта коры сосны обыкновенной

Порода	Концентрация СВ, г/л	pH	Выход		Доброкачественность, %
			ЭВ, % а. с. с.	флавоноидов, % а. с. с.	
Сосна	43,8±1,8	12,1	55,4±2,3	36,6±1,1	66,0±2,5
СВ – сухие вещества; ЭВ – экстрактивные вещества					

Из результатов таблицы 3.3 видно, что МЭА позволяет извлечь из коры сосны до 55,46 % экстрактивных веществ, что на 20,48 % больше по сравнению с гидроксидом натрия [57]. Кроме того, полученный экстракт, в отличие от указанного, не требует дополнительной обработки для повышения его доброкачественности, что позволяет упростить технологическую схему, исключив стадии нейтрализации и ультрафильтрации, тем самым снизить затраты на оборудование и его обслуживание.

Оптимизацию процесса экстракции МЭА коры лиственницы, относящейся также к числу основных лесообразующих пород Сибири, проводили

методом нелинейного программирования с использованием программы *MathCad* 14. Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход суммарных экстрактивных веществ ($У_1$, % от а. с. с.), и содержание суммы флавоноидов ($У_2$, % от а. с. с.). При этом также максимизировался показатель доброкачественности экстракта. Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации представлены в таблице А.1 (приложение А) [115].

Основные факторы, влияющие на процесс экстракции, и интервалы их варьирования выбраны следующие: концентрация экстрагента МЭА, X_1 – 0,5, 2,75, и 5,0 %, жидкостный модуль, X_2 – 6, 10 и 14. Технологические параметры, включая температуру экстракции и степень измельчения сырья, были застабилизированы на уровнях, аналогичных тем, что применялись при экстракции коры сосны.

Количество экстрактивных веществ находили по массе сухого остатка после выпаривания экстракта (аликвотной пробы). В экстрактивных веществах определяли содержание флавоноидов в пересчете на рутин с использованием комплексообразователя $AlCl_3$ (приложение А).

Обработку экспериментальных результатов проводили общепринятыми методами. Воспроизводимость опытов оценивали по критерию Кохрена – Q, значимость коэффициентов уравнения регрессии по критерию Стьюдента – 1, адекватность моделей по критерию Фишера.

В результате регрессионного анализа получили уравнения:

$$Y_1=6,97X_1-1,629X_2-0,713X_1^2+0,011X_2^2+0,14X_1X_2+26,49 \quad (3.3)$$

$$Y_2=5,350X_1-0,357X_2-0,062X_1^2+0,009X_2^2-0,214X_1X_2+1,428 \quad (3.4)$$

В качестве оптимального предложен следующий режим первой стадии: концентрация МЭА – 5 %; гидромодуль – 14; продолжительность – 5 ч, температура – 90-95 °С [115, 186].

Характеристика экстракта, полученного в разработанном режиме пред-

ставлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристика МЭА-экстракта коры лиственницы сибирской

Порода	Концентрация СВ, г/л	pH	Выход		Доброкачественность, %
			ЭВ, % а. с.с.	Флавоноидов, % а.с.с.	
Лиственница	43,5±1,3	12,4	53,7±0,1	34,1±1,5	63,7±2,1
СВ – сухие вещества; ЭВ – экстрактивные вещества					

На основании проведённого исследования установлены условия экстракции коры хвойных пород с использованием раствора МЭА. Максимальные показатели выхода и доброкачественности экстракта достигаются в следующих условиях: размер частиц до 1 мм, концентрация МЭА – 5 %, гидромодуль – 14, температура 90-95 °С, продолжительность экстракции – 5 ч.

3.3 Исследование влияния продолжительности хранения и концентрирования на свойства МЭА-экстрактов

Поскольку МЭА-экстракты коры сосны и лиственницы имеют близкие физико-химические характеристики (табл. 3.3 и 3.4), более детальное изучение влияния продолжительности хранения и концентрирования МЭА-экстрактов на их свойства было изучено в основном на примере МЭА-экстракта коры сосны.

Учитывая стабилизирующие свойства МЭА, было оценено влияния длительности хранения на качественные характеристики МЭА-экстракта сосны. Установлено, что в течение года содержание флавоноидов остается стабильным, с незначительными изменениями pH. Однако по истечении 18 месяцев зафиксировано снижение содержания флавоноидов на 36,8 % и уменьшение pH, что указывает на начало деградационных процессов. Экспериментально подтверждена эффективность использования в дубильно-жировой системе кожевенной промышленности экстрактов со сроком хранения при комнатной температуре в течение 12 месяцев.

Полученный экстракт в жидком виде требует значительных объемов

емкостей для хранения и транспортировки товарного продукта. Кроме того, потребитель использует экстракты, концентрация веществ в которых выше как минимум в 4 раза, по сравнению с той, которую он имеет при выходе из экстрактора. В связи с этим в технологических схемах производства дубильного экстракта предусмотрено его концентрирование.

Как известно, условия концентрирования оказывают существенное влияние на свойства экстрактов, в том числе МЭА-экстрактов.

Концентрирование экстракта может сопровождаться физико-химическими изменениями, включая изменение pH, концентрации соединений и их молекулярно-массового состава. Как показали результаты, процесс 4-х кратного концентрирования МЭА-экстракта коры сосны сопровождается снижением pH с 12,4 до 7,5 и увеличением оптической плотности (с 0,660 до 1,290), что, по-видимому, связано с испарением аммиака, образующегося за счет деструкции экстрагента МЭА, и увеличением концентрации компонентов экстракта. Как показали результаты апробации (приложение Г), дубящие свойства МЭА-экстрактов с этой кратностью концентрирования остаются хорошими.

Важно отметить, что в промышленном масштабе дубильные экстракты получают в твердом виде. Известно, что водные растворы растительных дубильных экстрактов вследствие процессов пептизации, флобафенизации и образования осадка, а также подверженности микробиологическому воздействию, не предназначены для длительного хранения.

Учитывая то, что МЭА обладает рядом стабилизирующих свойств, для оценки влияния продолжительности хранения на качественные характеристики дубильного экстракта мы провели исследования по его оценке на примере соснового МЭА-экстракта. В процессе хранения в лабораторных условиях в экстракте периодически определяли pH раствора, оптическую плотность и содержание флавоноидов в пересчете на авикулярин (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние продолжительности хранения МЭА- экстракта коры сосны на его свойства

Продолжительность хранения	pH	Оптическая плотность при 410 нм	Содержание флавоноидов, % а. с. в.
Свежий экстракт	12,4	0,660	53,6
через 6 месяцев	12,0	0,693	56,3
через 12 месяцев	11,8	0,699	56,7
через 18 месяцев	9,4	0,417	33,9

Результаты исследований, приведенные в таблице 3.5, свидетельствуют о том, что вследствие длительно хранения экстракта в жидком виде, происходит изменение его свойств. Содержание флавоноидов при хранении жидкого экстракта в течение 12 месяцев существенно не изменяется и находится в пределах 53,6-56,7 %, при этом pH раствора тоже претерпевает незначительные изменения. Наибольшим изменениям подвержен экстракт, который хранился в течение 18 месяцев. Из результатов таблицы видно, что происходит снижение как pH, так и содержания флавоноидов. При этом следует отметить, что в отличие от экстрактов, полученных с другими видами водных экстрагентов, МЭА-экстракт не был подвержен заражению микрофлорой, что, по-видимому, связано с высоким значением pH и стабилизирующим действием МЭА [116].

Из литературных источников известно, что в растворах дубильных экстрактов всегда присутствует большее или меньшее количество осадка, состоящего в основном из коагулированных танинов. Диаметр оседающих частиц 600-1300 нм, т. е. более чем в тысячу раз превышает условный диаметр молекулы. Максимальное количество осадка выпадает обычно из растворов дубильных экстрактов средней концентрации. Это объясняется тем, что органические нетанидные примеси (сахара, фенолы и др.) в менее разбавленных растворах особенно сильно пептизируют и стабилизируют коагулянт [187, 188]. При этом установлено, что в растворах конденсированных танинов большая часть осадка состоит из флобафенов – продуктов высокой степени конденсации катехинов [189]. Количество осадков в дубильных экстрактах – величина переменная, зависящая от температуры, концентрации, наличия

электролита, условий его получения, а также коллоидно-химической характеристики растворов дубильных веществ. Опытами доказано, что промывкой нерастворимых веществ дубового экстракта водой можно свыше 80 % осадка перевести в танин [190].

Молекулярная масса танинов в неассоциированном виде лежит в пределах от 1000 до 3000 атомных единиц, а в ассоциированном виде достигает 20000 [191].

В работе [100] показано, что в неассоциированном виде конденсированные танины существуют только в растворах низкой концентрации, т.е. растворы танинов не образуют гомогенных растворов вне зависимости от концентрации. Установлено, что растворы дубящих веществ, включая и экстракты древесной коры (ели, лиственницы, ивы и других) полидисперсны, и размер частиц изменяется во времени. При этом происходит избирательное взаимодействие частиц разного фракционного состава. Возможно, что силы, стабилизирующие коллоидные системы дубящих веществ, имеют электрическую природу, а именно – наличие сольватной оболочки вокруг коллоидных частиц в определенной степени обеспечивает их устойчивость в растворе. В то же время вокруг частиц располагается и двойной электрический слой, который идентифицируется по наличию ξ (дзета) – потенциала частиц. Замечено, что последний зависит от концентрации и валентности противоионов (потенциал определяющих ионов H^+ или OH^-), концентрация которых, в свою очередь, подчиняется изменению pH-раствора.

Таким образом, поддержание оптимального уровня pH является критически важным для сохранения целостности и активности дубильных веществ и флавоноидов в растительных экстрактах [192].

Подтверждением стабильности таких экстрактов служат результаты их апробации после длительного хранения: при комнатной температуре в течение нескольких месяцев они сохраняли высокую эффективность в качестве дубящего агента при обработке кожевой ткани как намазным, так и окуночным способами (приложение Г). Данные результаты свидетельствуют о ста-

бильности и сохранности полифенольных соединений, обладающих выраженной дубящей способностью, что указывает на возможность длительного хранения экстрактов без существенной потери их функциональных свойств. Это, в свою очередь, расширяет перспективы их применения в кожевенной промышленности, обеспечивая устойчивые технологические характеристики и высокое качество конечного продукта.

Таким образом, исходя из полученных результатов (см. таблицу 3.5), можно дать рекомендацию – храненить экстракт не более 12 месяцев.

О том, как влияет высокая степень концентрирования и связанное с ней удаление свободной воды и снижение pH на свойства МЭА-экстрактов, показали результаты исследований, проведённых с использованием эксклюзионной хроматографии, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии (методы проведения этих исследований приведены в главе 2).

Для более детального исследования состава экстрактов были подготовлены образцы МЭА-экстрактов, которые, в соответствии с требованиями подготовки проб для анализа, не должны, по возможности, содержать воды. В связи с этим МЭА-экстракты были подвергнуты длительной обработке (до прекращения конденсации паров) на роторной вакуум-выпарной установке. Полученные образцы в виде вязкой густой массы подвергались анализу по методикам, приведенным в п. 2.5-2.7.

Для количественного анализа полифенолов был использован метод (TPC) в пересчете на галловую кислоту, что позволяет охарактеризовать полифенольный профиль. Полученные результаты приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Общее содержание полифенолов в образцах концентрированных МЭА-экстрактов

Наименование образца	Общее содержание полифенолов (TPC), мг-экв. галловой кислоты/г образца
МЭА - сосны	96 ± 31
МЭА - лиственницы	127 ± 15

Как видно из таблицы 3.6, содержание полифенолов в концентрированном МЭА-экстракте коры лиственницы выше, чем из коры сосны. Разли-

чие в содержании полифенолов между МЭА-экстрактами коры лиственницы и сосны может быть обусловлено наличием различных типов полифенолов с разными структурами и свойствами [41-64, 112-113]. Известно, что катехины и проантоцианидины более устойчивы к процессу конденсирования, а фенольные кислоты и низкомолекулярные лигнины способны частично деградировать [193]. На все эти процессы существенное влияние оказывают условия их проведения, в частности, pH, температура и длительность процесса.

Для сопоставления полученных результатов по содержанию полифенолов в концентратах МЭА-экстрактов и в исходных был сделан пересчёт.

Для пересчёта содержания полифенолов из эквивалентов галловой кислоты в эквиваленты авикулярина (в виде, который определяли содержание флавоноидов в исходном экстракте) применяли соотношение их молекулярных масс с учетом коэффициента пересчёта, который равен 2,55. Содержание полифенолов в пересчете на авикулярин в концентрированном МЭА-экстракте лиственницы составляет 323,85 мг/г (32,4 %), сосны – 244,8 мг/г (24,5 %).

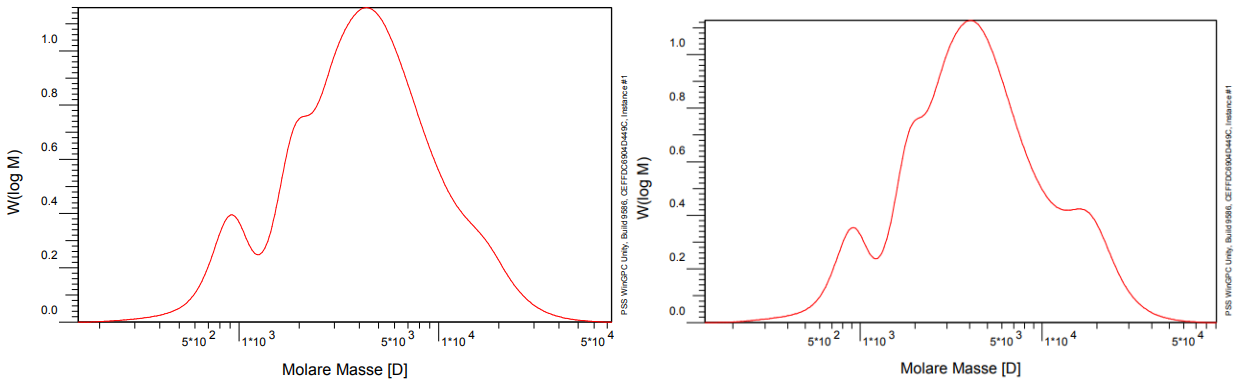
В процессе концентрирования происходит снижение содержания полифенолов в экстрактах, особенно МЭА-экстракте сосны (на 33 %). Что, в свою очередь, подтверждает высказанное предположение о том, что концентрирование экстрактов может сопровождаться процессами конденсации флавоноидных и других полифенольных соединений и образованием флобафенов, снижая при этом число функциональных групп, участвующих в реакциях, лежащих в основе количественного определения этих соединений, что и явилось причиной низкого содержания этих соединений в концентрате МЭА-экстракта. Для лиственницы наблюдается существенно меньшая потеря (около 5 %), что, вероятно, связано с отличиями в структуре и составном профиле флавоноидов, меньшей склонностью к конденсации или более высокой устойчивостью к концентрационному воздействию.

Как было показано в аналитическом обзоре, в результате конденсации флавоноидных соединений, содержащихся в коре лиственницы и сосны, об-

разуются олигомеры и полимеры, которые содержат флавоноидные звенья, связанные в основном связями С4–С8 и/или С4–С6 (см. рисунки 1.1 и 1.4) [44, 61], что сопровождается увеличением молекулярной массы и снижением числа реакционных групп (положение 4), участвующих в реакциях при количественном определении полифенолов, что и наблюдается при определении флавоноидов в концентратах экстрактов. Следует отметить, что снижение реакционных центров происходит и при образовании флобафенов (см. рисунок 1.7), которые практически нерастворимы.

О том, что такие процессы происходят при длительно термическом воздействии и снижении pH, свидетельствуют результаты молекулярно-массового распределения, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), и ИК-спектроскопии; методики исследования приведены в разделе 2. Следует отметить, что концентрирование экстракта может приводить и к потере растворимости значительной части веществ экстрактов вследствие образования полимеров большой величины молекулярной массы и образования флобафенов, а также к потере части низкомолекулярных соединений, таких как фенольные кислоты, за счёт их летучести и термической лабильности [194, 195].

Результаты исследований молекулярно-массового распределения, полученных концентратов МЭА-экстрактов, приведены на рисунке 3.3.



слева – экстракт сосны; справа – экстракт лиственницы

Рисунок 3.3 – Молекулярно-массовое распределение концентратов МЭА- экстрактов

Полученные результаты показали, что экстракт коры сосны характери-

зуется несколькими основными пиками в диапазоне 2,8-10,6 кДа, что может указывать на преобладание олигомерных проантоцианидинов, низкомолекулярных флавоноидов и фенольных кислот. Высокомолекулярные фракции (до 20,0 кДа) могут свидетельствовать о присутствии поликонденсированных танинов или продуктов их ассоциации. В экстракте коры лиственницы наблюдается более широкое распределение масс, с основными пиками в пределах 3,0-18,0 кДа, что, вероятно, связано с более высокой степенью полимеризации флавоноидов, а также с образованием соединений, модифицированных МЭА.

Известно [196], что при модифицировании древесины сосны МЭА модификатор взаимодействует с первичными гидроксильными группами целлюлозы и карбоксильными группами лигнина. Взаимодействие МЭА с лигнином заключается в том, что при модифицировании древесины не происходит разрушение ароматических колец лигнина и основных цепей макромолекул целлюлозы.

О том, что в составе экстрактов могут быть растворимые лигниновые фрагменты разной молекулярной массы, свидетельствуют данные, приведенные в работах о щелочной делигнификации древесины [197, 198].

Характеристика распределения молекулярных масс экстрактов приведена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристика распределения молекулярных масс экстрактов

Показатель	Экстракт сосны	Экстракт лиственницы
Средневесовая молекулярная масса (Mw)	5694	7811
Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	2807	3019
Коэффициент полидисперсности (D)	2,02	2,59

Средне-численная и средне-весовая молекулярные массы экстракта лиственницы выше по сравнению с экстрактом сосны. Это указывает на большее содержание среднемолекулярных компонентов, таких как олигомерные проантоцианидины, в лиственничном экстракте. Полученные результаты согласуются с данными исследований, подтверждающих наличие оли-

гомерных и высокомолекулярных фракций, характерных для экстрактов коры хвойных пород [199-201]. Кроме того, экстракт лиственницы отличается более высокой полидисперсностью (2,59) по сравнению с экстрактом сосны (2,02), что указывает на более широкий диапазон молекулярно-массового состава.

Следует отметить, что молекулярно-массовое распределение (ММР) МЭА-экстрактов коры лиственницы, не подвергнутых жесткому концентрированию, нами было изучено ранее методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на сефадексе G-50. Результаты показали, что дубящей способностью обладают экстрактивные вещества щелочного экстракта коры лиственницы с молекулярной массой (ММ) в диапазоне 1400-2800 Да (доля их в экстракте около 60 %). В случае моноэтаноламинного экстракта коры лиственницы средневзвешенная молекулярная масса составляет 2017 Да, среднечисленная – 1285 Да, а коэффициент полидисперсности – 1,5. Дифференциальная кривая распределения молекулярных масс моноэтаноламинового экстракта приведена в приложении Б (рисунок Б.1).

Однако, как видно из результатов, приведенных в таблице 3.7, после концентрирования наблюдается значительное увеличение молекулярных масс, доминирующими становятся фракции с ММ в диапазоне 10^3-10^4 Да. Это свидетельствует о протекании процессов, приводящих к росту молекулярной массы компонентов экстракта в ходе длительного концентрирования. Как отмечалось ранее, такими процессами могут быть реакции поликонденсации, флобофенизации, образования МЭА-производных лигнина и флавоноидов, а также другие аналогичные превращения.

Следует отметить, что наблюдаемое значительное изменение доброкачественности и ММР МЭА-экстрактов в процессе концентрирования хорошо согласуется с данными, полученными ранее [100], где показано, что снижение качества экстрактов при получении их в твердом виде связано с процессами конденсации веществ фенольного комплекса. Например, молекулярная масса (M_w) твердого лиственничного спирто-щелочного экстракта на 700 больше

молекулярной массы (M_w) этого экстракта в жидком виде. При этом было показано, что в процессе концентрирования происходит не только увеличение молекулярной массы и связанное с ним снижение доброкачественности во всех типах экстрактов, но и увеличивается содержание нерастворимых веществ, что имело место и при концентрировании, проведенном нами.

Кроме того, наличие в составе МЭА аминогруппы (NH_3), как это показано в работе [196], при модифицировании древесины сосны МЭА модификатор взаимодействует с первичными гидроксильными группами целлюлозы и карбоксильными группами лигнина, но также может приводить к образованию аминопроизводных флавоноидов. Так, известно, что добавление NH_3 к водному раствору танина мимозы при комнатной температуре и давлении привело к значительному увеличению вязкости. Через несколько часов раствор стал настолько вязким, что получилось полутвердое вещество, которое можно сравнить с пастой. После высыхания на воздухе эта паста стала плотной и твердой. Это твердое вещество можно было легко проанализировать. ЯМР CP-MAS ^{13}C высушенных продуктов реакции катехин/NH_3 показал, что в ароматическом фрагменте произошло множественное замещение фенольных гидроксильных групп (-OH) на аминогруппы [202]. Пример структуры, полученной после аминирования катехина NH_3, приведен на рисунке 3.4.

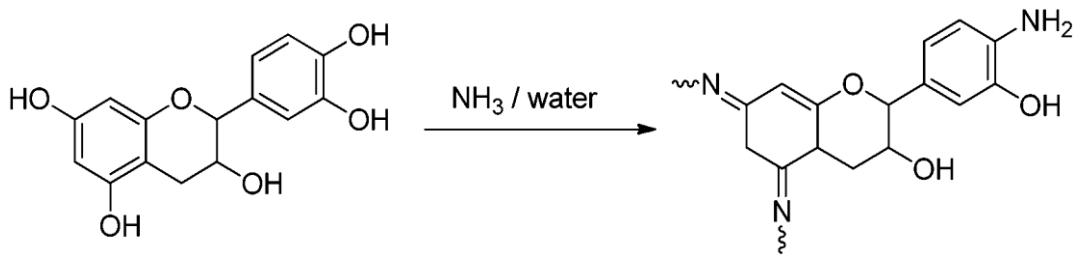


Рисунок 3.4 – Пример структуры, полученной после аминирования катехина NH_3 [202]

На основании этого авторы пришли к выводу, что реакция флавоноидов и полифлавоноидных дубильных веществ с аммиаком приводит к мультиаминированию значительной доли фенольных гидроксигрупп, причем как на А, так и на В-кольцах флавоноидной структуры, в отличие от аминирова-

ния одной гидроксигруппы на В-кольце, как и предполагалось ранее. Это приводит к олигомеризации и поперечному сшиванию посредством образования мостиков одиночных и двойных связей между флавоноидными звеньями, что объясняет гелеобразование смеси танин/аммиак в воде [202-205].

Таким образом, с учетом всего отмеченного выше можно утверждать, что концентрат экстракта представляет собой смесь полифлавоноидных танинов и некоторых их модифицированных производных, а также низкомолекулярных веществ фенольной и углеводной природы.

Данное заключение подтверждается результатами ИК-спектроскопии: полученные спектры концентрированных экстрактов коры лиственницы и сосны (рисунок 3.5) отражают характерные полосы поглощения, соответствующие различным типам химических связей и функциональным группам, присущим основным компонентам экстрактов.

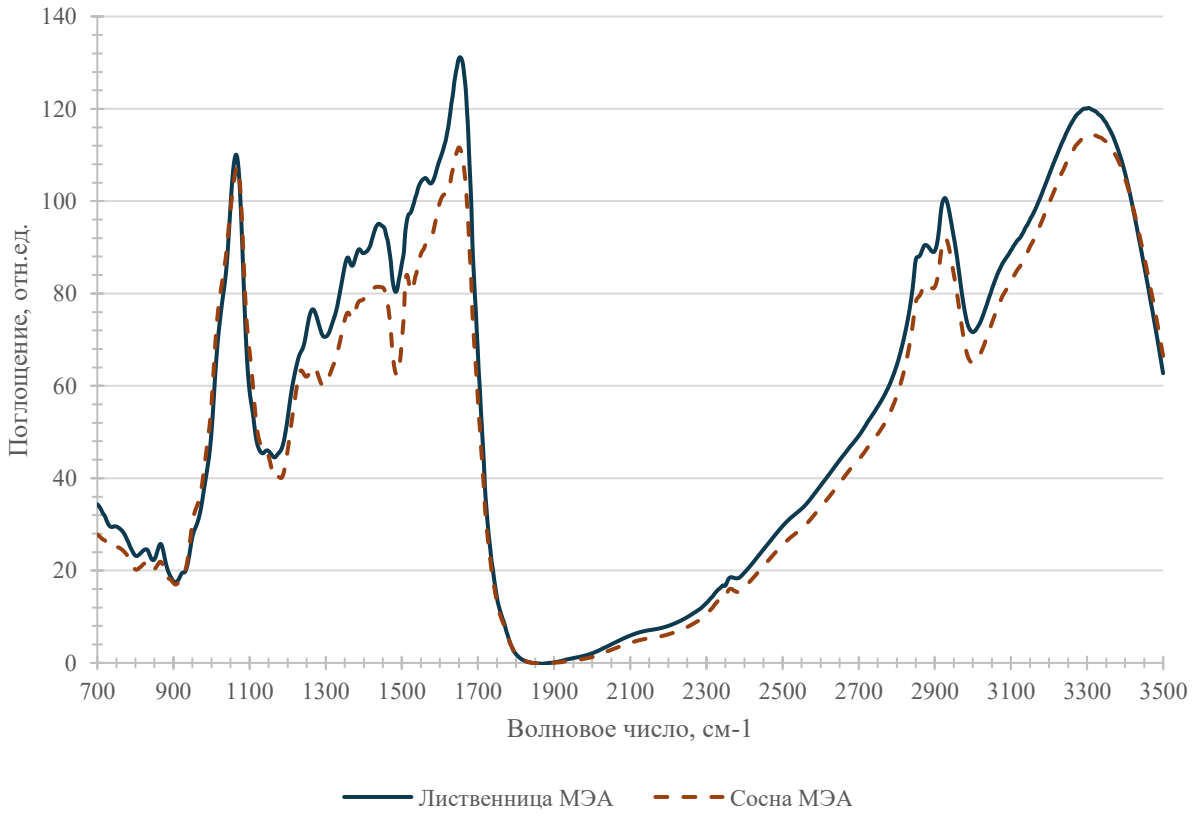


Рисунок 3.5 – ИК-спектры концентрированных экстрактов

ИК-спектры экстрактов коры лиственницы и сосны показывают высокую интенсивность в диапазоне 3400-3200 см$^{-1}$, что указывает на наличие ва-

лентных колебаний гидроксильных групп (–OH). Эти группы характерны для флавоноидов и фенольных соединений, которые широко представлены в растительных экстрактах [195]. Это указывает и на повышенное содержание в исследуемых экстрактах полифенольных соединений, таких как флавоноиды и танины, которые активно взаимодействуют с образованием водородных связей [206]. Кроме того, в этом диапазоне сильные пики ассоциируются с интенсивной внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью [207]. Интенсивность этой полосы в экстракте лиственницы выше, чем у сосны, что может свидетельствовать о более высоком содержании полифенольных соединений в коре лиственницы. Кроме того, в этот диапазон можно отнести наличие аминных (N–H) групп, характерных для первичных аминов, что может указывать на образование водородных связей между молекулами МЭА-производными и другими фенольными соединениями.

В диапазоне 3000-2800 см$^{-1}$ присутствуют пики, характерные для валентных колебаний C–H в метильных и метиленовых группах, связанных с углеводородными фрагментами. Интенсивность экстракта лиственницы в данной области более выражена по сравнению с экстрактом сосны, что может свидетельствовать о большей концентрации метильных и метиленовых групп, типичных для структурных компонентов лигнина и липидов [195].

Низкая интенсивность в диапазоне 1745-1706 см$^{-1}$ указывает на незначительное содержание карбонильных групп (C=O) преимущественно в структурах альдегидов и карбоновых кислот, которые могут быть связаны с сахаридными или фенольными компонентами экстракта. Это подтверждает доминирование ароматических и фенольных соединений в составе экстрактов, что характерно для растительных полифенолов [207].

Важным показателем содержания ароматических систем является полоса поглощения в области 1630 см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям C=C ароматических фрагментов, которая более чётко выражена в экстракте лиственницы. В области 1600-1500 см$^{-1}$, отражающей колебания ароматических C=C связей, наблюдается значительное усиление поглощения в спектре

лиственницы, что свидетельствует о более высоком содержании ароматических соединений, включая флавоноиды и продукты деградации лигнина. Полосы в области 1583-1490 см$^{-1}$, связанные с ароматическими скелетными колебаниями C=C, показывают высокие значения у обоих образцов, однако у лиственницы интенсивность несколько выше. Это может быть связано с наличием продельфинидинов, характерных для коры лиственницы [208].

Диапазоны 1250-1190 см$^{-1}$ и 1086-1044 см$^{-1}$ характеризуются интенсивными пиками, что связано с колебаниями C–O и C–O–C связей. Эти области подтверждают присутствие структур, содержащих эфирные и фенольные группы (например, танинов, флавоноидов и лигнина). Полученные данные указывают на значительное содержание гидроксильных и метоксильных групп, играющих ключевую роль в формировании полярных взаимодействий, водородных связей и антиоксидантных свойств полифенольных компонентов экстракта.

В диапазоне 1000-1200 см$^{-1}$, где регистрируются колебания эфирных (C-O-C) связей, интенсивность спектра экстракта сосны превышает аналогичный показатель у лиственницы. Это свидетельствует о более высокой концентрации кислородсодержащих соединений, таких как углеводы (олигомеры полисахаридов и углеводная составляющая гидролизуемых танинов) [209].

В области 1075 см$^{-1}$, соответствующей ароматическим соединениям и спиртам, наблюдается также более высокая интенсивность поглощения у лиственницы по сравнению с сосной, что также указывает на преобладание ароматических структур и гидроксильных групп. В области валентных колебаний алкенов и карбоновых кислот (965-900 см$^{-1}$) интенсивность поглощения у лиственницы выше, чем у сосны, что может быть связано с более высоким содержанием ненасыщенных соединений. В области 800 см$^{-1}$, относящейся к деформационным колебаниям C–H в ароматических системах и алкенах, также отмечается более высокая интенсивность у лиственницы.

Сравнительный анализ показывает, что экстракт коры лиственницы ха-

рактеризуется более высокой интенсивностью поглощения в ключевых диапазонах, что указывает на большее содержание флавоноидов и соединений полифенольного комплекса. Это можно объяснить различиями в химическом составе коры данных видов древесины и особенностями экстракции с использованием МЭА, который эффективно выделяет соединения полифенольного комплекса [110-116, 185].

Таким образом, проведенный анализ ИК-спектров подтвердил наличие флавоноидов и полифенольных соединений и соединений, содержащих аминогруппы, в экстрактах коры лиственницы и сосны. Лиственница демонстрирует более высокое содержание данных соединений, что подтверждается высокой интенсивностью полос в области 3500-3200 $см^{-1}$ и 1520 $см^{-1}$.

С целью уточнения состава экстрактов и идентификации функциональных групп дополнительно был применён метод ЯМР ^{1}H-спектроскопии. Однако, как видно из спектров экстрактов коры хвойных пород (рисунок 3.6 и 3.7), основную интенсивность сигналов формируют протоны растворителя, МЭА и его производных, что затрудняет интерпретацию сигналов, потенциально принадлежащих фенольным или ароматическим структурам. Диапазоны химических сдвигов, характерные для протонов альдегидных групп (7,5-8,5 м.д.) и ароматических ядер (6,0-7,5 м.д.), представлены в приложении Б (рис. Б.2 и Б.3), однако их интерпретация затруднена из-за перекрытия и низкой интенсивности сигналов.

В области δH=3,0-4,0 м.д. наблюдаются сигналы, которые можно интерпретировать как метиленовые и метиновые группы моноэтаноламина (МЭА), использованного в качестве экстрагента, и его производных. Предполагаемое взаимодействие МЭА с фенольными соединениями может приводить к образованию стабильных водородных связей, что может объяснять высокую растворимость полифенолов в экстрагенте. Это подтверждается наличием интенсивных полос поглощения в ИК-спектрах в области 3400-3200 $см^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп.

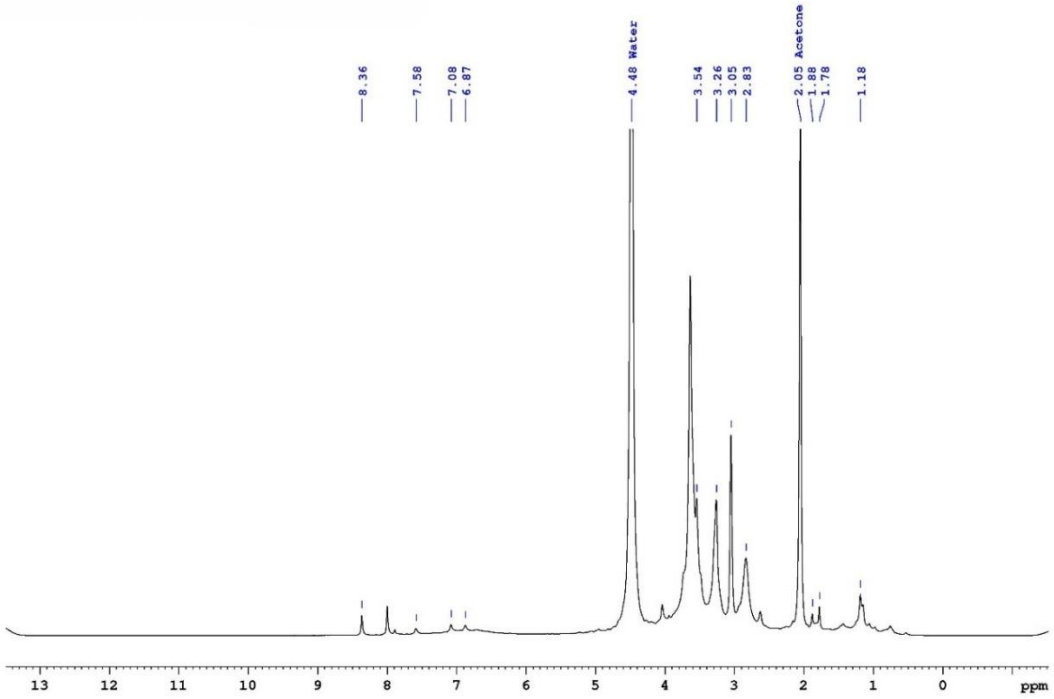


Рисунок 3.6 – Спектр ЯМР ^{1}H (600 МГц, 25°C) экстракта сосны

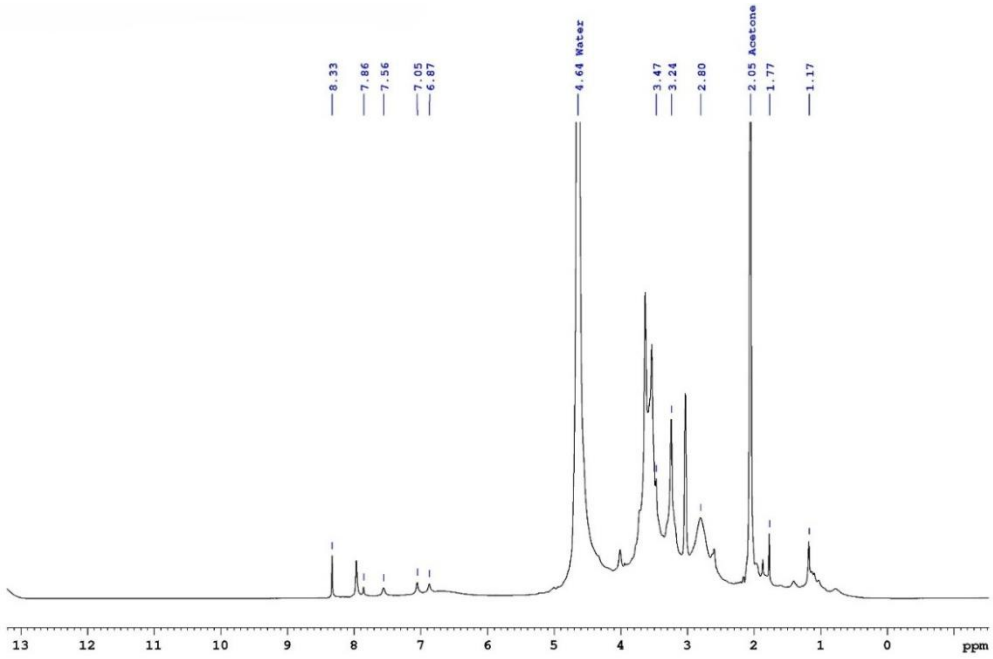


Рисунок 3.7 – Спектр ЯМР ^{1}H (600 МГц, 25°C) экстракта лиственницы

Информация о структуре макромолекул была получена с помощью современной двумерной (2D) ЯМР-спектроскопии. Наиболее содержательной и часто используемой методикой 2D ЯМР является гетероядерная одно квантовая корреляционная спектроскопия ^{1}H–^{13}C HSQC (Heteronuclear single quan-

tum correlation). На основании данных 2D $^{1}H–^{13}C$ HSQC-спектров, представленных на рисунке Б.4, был проведён сравнительный анализ экстрактов коры сосны и лиственницы. Спектры были разделены на две области: ароматическую (δC/δH=180-120/8,0-6,5) и алифатическую (δC/δH=120-0/5,0-0,5), что позволяет выявить различия в составе экстрактов.

В ароматической области спектра экстракта сосны регистрируются интенсивные сигналы в диапазоне δC=130-150 м.д. и δH=6,5-7,5 м.д., что указывает на наличие ароматических структур. Дополнительно присутствие сигналов в области δC=140-160 м.д. и δH=7,0-8,0 м.д. могут соответствовать протонам и атомам углерода, входящим в состав замещённых ароматических колец. В экстракте лиственницы сигналы в этой области менее выражены и сосредоточены в диапазоне δC=120-140 м.д. и δH=7,0-7,5 м.д., что, вероятно, отражает различия в ароматических компонентах экстрактов. Наличие сигналов в области δH=6,5-7,0 м.д. и δC=140-150 м.д. подтверждает присутствие фенольных соединений, стабилизируемых взаимодействием с экстрагентом. О существовании такого взаимодействия подтверждают результаты сопоставления ^{1}H-^{13}C HSQC и HMBC спектров образцов и структурные формулы фрагментов предполагаемых соединений (приложение Б, рис. Б.5-Б.7).

Наиболее значимые различия в спектрах между экстрактами двух пород наблюдаются в области ароматических протонов (δH=6,0-8,5 м.д.). В экстракте коры лиственницы интенсивность сигналов в данном диапазоне выше, что свидетельствует о преобладании флавоноидов, проантоцианидинов, спирофлавоноидов [46, 207, 210] и других полифенолов. Эти данные согласуются с результатами ИК-спектроскопиии и исследований [211], где были выявлены флавоноиды (дигидрокварцетин, кверцетин) и спирополифенолы в коре лиственницы.

В алифатической области спектра экстракта сосны доминируют сигналы в диапазоне δC=60–80 м.д. и δH=3,0-4,5 м.д., указывающие на высокое содержание углеводов. Дополнительные сигналы в диапазоне δC=40-50 м.д. и δH=2,5-3,5 м.д. могут быть связаны с аминогруппами МЭА и его производ-

ными. В спектре экстракта лиственницы интенсивность этих сигналов ниже, однако в области δC=50-70 м.д. фиксируются корреляции, соответствующие CH- и CH_2- группам, сопряжённым с кислородом. Эти сигналы характерны для боковых фрагментов флавоноидных молекул, в том числе C-2 и C-3 дигидрофлавононов, а также возможных гликозидных остатков. Их наличие подтверждает более высокое содержание флавоноидных соединений в составе экстракта.

Таким образом, экстракт сосны отличается повышенным содержанием углеводов и фенольных соединений, тогда как экстракт лиственницы обогащён преимущественно флавоноидными структурами.

На основе спектра двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР проведена идентификация структурных фрагментов экстракта коры сосны обыкновенной, полученного с использованием МЭА. Спектр демонстрирует характерные корреляции между протонами и углеродами, которые позволяют выделить ключевые структурные элементы исследуемого образца. На рисунке 3.8 представлен спектр двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР ^{1}H-^{13}C HSQC.

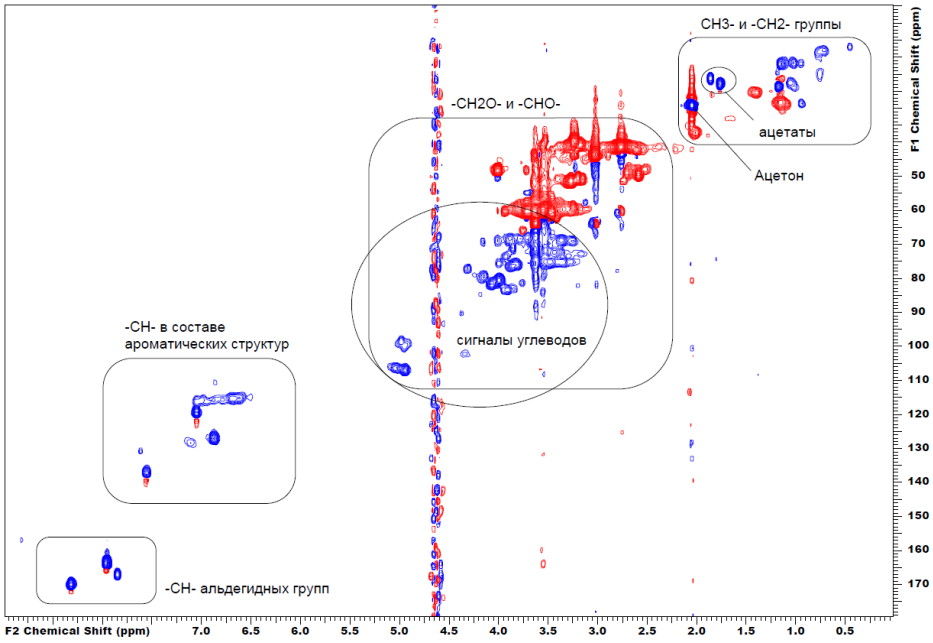


Рисунок 3.8 – Спектр ^{1}H-^{13}C HSQC ЯМР на примере экстракта коры сосны

Кросс-пики на спектрах сосредоточены в пяти областях. Первая об-

ласть рассматривается как ключевая для идентификации большинства фрагментов и включает группы метильных -CH_3- и метиленовых -CH_2- протонов, эти группы находятся в диапазоне δC/δH=10,0-40,0/0,5-2,0 м.д. Здесь также отмечены специфические сигналы для ацетатов и ацетона. Во второй области δC/δH=50,0-70,0/2,25-5,25 м.д. резонируют сигналы -CH_2O- и -CHO-, а также -CHN- группы. Наличие таких корреляций свидетельствует о присутствии спиртовых или эфирных групп, входящих в состав фенольных соединений и углеводных производных. В третьей области наблюдаются перекрёстные пики для углеводных структур, и они расположены в диапазоне δC/δH 60.0-100,0/3,0-5,5м.д. Группы -CH- в составе ароматических структур обычно проявляются в области δC/δH 110,0-150,0/6,0-7,0 м.д. Это может указывать на присутствие флавоноидов и их производных, а также других фенольных соединений [199]. Однако их концентрация в исследуемом экстракте значительно ниже по сравнению с углеводными компонентами. Для -CH- альдегидных групп характерна область δC/δH 190,0-200,0/9,0-10,0 м.д., что может свидетельствовать о наличии производных моноэтаноламина, образующихся в процессе экстракции.

Экстракт коры сосны содержит сложные структурные комплексы, включающие ароматические, алифатические и амидные группы. На основании спектров ЯМР можно предположить образование производных МЭА, возникающих в результате его возможного взаимодействия с компонентами экстрактов – в частности, с низкомолекулярными фенольными соединениями и, вероятно, полисахаридными структурами.

В спектре экстракта сосны (рис. Б.5) зафиксированы интенсивные сигналы в области δC/δH=50-80/3,0-4,5 м.д., свидетельствующие о наличии насыщенных углеродов, сопряжённых с электроотрицательными атомами (O, N), что характерно для углеводов и производных моноэтаноламина. В диапазоне δC/δH=100-160/6,5-8,0 м.д. наблюдаются сигналы, принадлежащие протонам ароматических структур. Корреляция δC/δH=163,59/3,24 м.д. подтверждает наличие амидных фрагментов, образующихся в результате взаимодей-

ствия МЭА с карбонильными соединениями

Сигналы в области δH=6,5-7,0 м.д. и δC=140-150 м.д. подтверждают присутствие фенольных соединений, стабилизированных взаимодействием с экстрагентом. В алифатической области (δC/δH=40-50/2,5-3,5 м.д.) зарегистрированы сигналы, относящиеся к аминогруппам, что согласуется с литературными данными о формировании амидных соединений в полярных растворителях.

На спектре (см. рисунок Б.6) в области δC/δH=50-80/3,5-4,5 м.д. регистрируются сигналы, соответствующие метиленовым группам (-CH_2-), сопряжённым с атомами кислорода и азота. Эти сигналы могут быть связаны с углеводными остатками, а также с фрагментами производных фенольных соединений, содержащими эфирные или аминогруппы. Корреляции δH=4,01 м.д. с δC=60,15, δC=119,62 и δC=137,30 м.д. указывают на участие этих протонов в структурных фрагментах, характерных для амидных групп и замещённых ароматических систем, вероятно образовавшихся в результате взаимодействия компонентов экстракта с моноэтаноламином.

На рисунке Б.7 демонстрируются корреляции, характерные для кислородсодержащих насыщенных углеродов, указывающие на присутствие гликозидных фрагментов. В спектре фиксируются сигналы в области δH=3,02-3,63 м.д. и δC=63,78-94,12 м.д., характерные для циклических ацеталей и эфирных групп, а также связь амидного азота с циклическими системами, которая приводит к мультиаминированию нескольких фенольных гидроксильных групп, раскрытию гетероцикла, олигомеризации и сшиванию за счёт образования одиночных и двойных связей (–N=) между флавоноидными единицами [204].

Сравнительный анализ показал, что в экстракте лиственницы преобладают ароматические соединения, тогда как экстракт сосны характеризуется более высоким содержанием углеводов и алифатических компонентов. В спектрах обоих экстрактов также зафиксированы сигналы, соответствующие производным моноэтаноламина, использованного в качестве экстрагирующе-

го агента. Данные 2D ЯМР подтвердили различия в молекулярном составе экстрактов, обусловленные структурными особенностями компонентов коры и их взаимодействием с экстрагентом. В приложении на рисунках Б5-Б7 приведено сопоставление ^{1}H-^{13}C HSQC и HMBC спектров образца МЭА-экстракта коры сосны и структурные формулы фрагмента предполагаемых соединений (производные МЭА).

Таким образом, концентрирование экстракта и связанное с ним длительное термическое воздействие, как показали приведенные выше результаты исследования состава экстрактов, может приводить к конденсационным процессам и изменять степень полимеризации полифенолов и танинов, влияя на их растворимость и способность к комплексообразованию. Следует отметить, что упаривание МЭА-экстракта коры сосны, проведенное под вакуумом в роторном испарителе в виде тонкой плёнки, позволило получить экстракт в сухом виде, который полностью растворялся в воде и имел pH 7,5.

Таким образом, эти изменения необходимо учитывать при оценке функциональных свойств экстракта и их изменениях в различных технологических процессах.

С целью дополнительного извлечения экстрактивных веществ из коры и удаления остаточного количества растворителя, а также корректировки pH одубины до нейтральной среды необходимо проведение второй стадии – промывки одубины горячей водой (вторая стадия экстракции) с гидромодулем 10 в течение 30 мин. Проведение второй стадии позволяет подготовить одубину для дальнейшей переработки.

Выход экстрактивных веществ из коры хвойных пород на разных стадиях приведен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Выход экстрактивных веществ на разных стадиях

Стадия	Сосна, % от а.с.с.	Лиственница, % от а.с.с.
I стадия	54,75±2,71	55,12±2,74
II стадия (прмывка водой)	5,12±0,22	5,15±0,25

Результаты исследования показывают, что проведение процесса экс-

тракции в две стадии позволяет извлечь наибольшее количество сухих веществ из сырья, и подготовить послеэкстракционный остаток (одубину), для дальнейшей переработки.

3.4 Компонентный состав одубины коры хвойных пород

После извлечения экстрактивных веществ из коры хвойных деревьев остаётся послеэкстракционный остаток (одубина), который образуется как при традиционной, так и по предлагаемой технологии. Этот остаток представляет собой крупнотоннажный отход, однако его состав включает ряд ценных соединений, способных найти применение в различных отраслях. Разработка методов его переработки является важной задачей, способствующей более полному использованию древесного сырья и снижению количества отходов.

Состав и свойства послеэкстракционного остатка во многом определяются используемым экстрагентом. Благодаря своим спирто-щелочным свойствам экстрагент активно взаимодействует с компонентами [111-116], изменяя как состав извлекаемых соединений, так и характеристику одубины.

Кроме влияния на состав экстрактов, процесс экстракции оказывает воздействие на поверхностные свойства одубины. Взаимодействие экстрагента с биополимерами древесины приводит к модификации функциональных групп и перераспределению соединений, что изменяет гидрофильность остаточной одубины. Процесс деградации лигнина приводит к разрушению β-O-4 связей и образованию свободных фенольных гидроксильных групп, что повышает его реакционную способность. В ходе переработки происходит не только снижение его молекулярной массы, но и увеличение количества реакционноспособных гидроксильных групп. Эти изменения делают его более пригодным для последующих модификаций и расширяют возможности его использования [197, 198, 212].

Это, в свою очередь, влияет на его сорбционные свойства, что под-

тверждается исследованием адсорбционной ёмкости (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Адсорбционная активность коры и одубины (после второй стадии) хвойных пород

Наименование показателя	Лиственница		Сосна	
	кора	одубина	кора	одубина
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	74,6±0,7	151,2±0,9	43,8±0,2	90,3±0,1
Адсорбционная активность по йоду, %	32,9±0,1	19,3±0,7	44,1±0,8	18,0±0,8

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что одубина характеризуется определенной пористостью. При этом следует отметить, что в одубине, по сравнению с корой, наблюдается увеличение количества мезопор, о чем свидетельствует повышение адсорбционной активности по метиленовому голубому в два раза. Это происходит в результате раскрытия микропор в процессе экстракции коры, т. к. адсорбционная активность по йоду снижается в среднем в 1,7-2,5 раза.

Результаты исследования компонентного состав одубины коры хвойных пород приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Компонентный состав одубины коры хвойных пород

Компонент	Содержание, % а. с. в.	
	одубина сосны	одубина лиственницы
Вещества, экстрагируемые водой	2,52±0,13	2,32±0,27
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	6,35±0,32	2,67±0,16
Легкогидролизуемые полисахариды	18,10±0,15	15,71±0,38
Трудногидролизуемые полисахариды	38,99±0,67	35,56±0,87
Негидролизуемый остаток	31,98±0,36	39,48±0,08
Минеральные вещества	1,29±0,07	3,03±0,14

Как видно из результатов, по компонентному составу одубина хвойных пород представляет лигно-углеводный комплекс, из которого извлечены экстрактивные вещества. Содержание веществ, извлекаемых горячей водой в одубине сосны, на 8,6 % больше, чем в одубине лиственницы. Количество спирторастворимых веществ в одубине сосны содержится на 37,8 % больше по сравнению с лиственничной одубиной. Сумма полисахаридов составляет для одубины лиственницы 51,3 %, для сосны – 57,09 %. Негидролизуемых

веществ, в том числе ароматической природы, на 23,5 % больше в одубине лиственницы. Количество минеральных веществ в одубине хвойных пород варьируется от 1,29 до 3,03 % а. с. с.

Извлечение экстрактивных веществ приводит к значительному снижению содержания полисахаридов по сравнению с исходной корой (см. табл. 3.1) на 60,7 % у сосны и на 59,6 % у лиственницы. Процесс экстрагирования также обусловливает уменьшение доли негидролизуемых веществ, включая соединения ароматической природы, на 57,37 % для сосны и на 51,38 % для лиственницы.

Извлечение компонентов приводит к формированию пор в биополимерной матрице и увеличению удельной поверхности материала. Полученные результаты свидетельствуют о развитии пористой структуры, что обусловливает высокий потенциал одубины для дальнейшей переработки.

Таким образом, твердый отход после экстракции коры представляет собой лигноуглеводный комплекс с хорошей адсорбционной активностью и доступностью для воздействия микрофлоры, может быть пригоден в качестве субстрата для микробиологической переработки.

3.5 Биоконверсия одубины коры хвойных пород

Использование одубины в качестве субстрата для биоконверсии, как это отмечено в аналитическом обзоре, является эффективным способом ее утилизации. Одубина обладает высоким потенциалом для использования в процессе культивирования, что может иметь значение для промышленного производства. Полученные данные могут быть использованы для культивации грибов и разработки новых методов утилизации растительных отходов.

Так как, на лесоперерабатывающих и лесохимических производствах помимо коры образуются и другие отходы (опилки, древесная зелень и др.) нами были проведены исследования с использованием комбинированных субстратов. В качестве основного компонента использовали одубину коры

лиственницы (ОЛ) и сосны (ОС), полученную в результате двухстадийной обработки с использованием водного раствора МЭА.

Биотрансформацию, осуществляли с использованием грибов белой гнили PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius* и Gl4-16A *Ganoderma lucidum.* Данные штаммы обладают экзоферментными комплексами, осуществляющими разложение основных компонентов древесного вещества.

Результаты биоконверсии субстратов с использованием одубины, после МЭА-экстракции и биоагента гриба *Ganoderma lucidum* Gl4-16A, отражающие кинетику роста [213] и изменения компонентного состава [214], а также влияние предварительной обработки субстрата на эффективность биодеградации [215], представлены в приложении В.

В работе [169] установлено, что предварительная активация опилок сосны и добавление минеральных солей значительно ускоряют рост штамма *Ganoderma lucidum* Gl4-16A, а также способствуют перераспределению компонентов субстрата – снижению содержания трудногидролизуемых полисахаридов и увеличению доли экстрактивных веществ. Эти данные подтверждают эффективность предварительной обработки лигноцеллюлозного сырья для повышения биоконверсии.

О том, какие изменения происходят с субстратом и его компонентами в процессе биоконверсии, в настоящей работе рассмотрено на примере штамма PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius.*

С грибами белой гнили PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius* проводили исследования по оценке их применения в качестве биодеструктора с целью получения продуктов кормового назначения. В состав субстратов входили послеэкстракционные остатки и древесные сосновые опилки, взятые в количестве 20-50 % от общей массы.

Кинетика радиальной скорости роста грибов белой гнили (штамма PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius*) на различных субстратах представлена на рисунке 3.9.

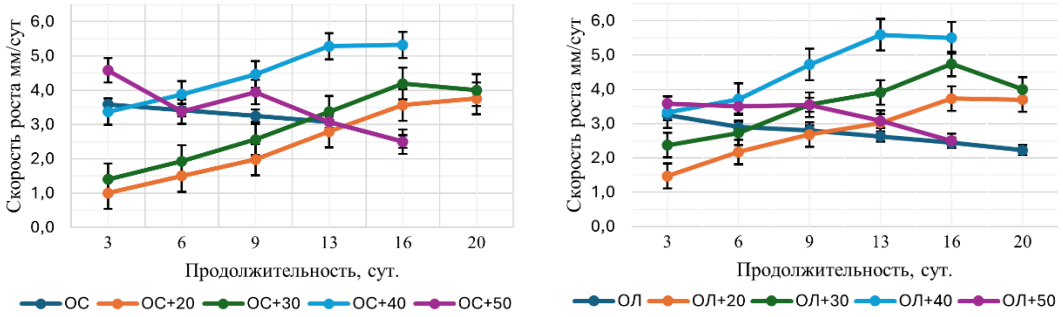


Рисунок 3.9 – Кинетика радиальной скорости роста штамма РР-3.2 *Pleurotus pulmonarius* на одубине сосны и лиственницы

На рисунках видно, что наибольшая радиальная скорость роста грибов наблюдается на комбинированном субстрате, в котором содержание одубины коры лиственницы или сосны составляет 60 %, а опилок 40 %.

Ферментативная активность базидиомицетов, в частности способность продуцировать целлюлазы и лигназы, обеспечивает разрушение связей между полисахаридами, а также β-O-4 связей в лигнине [146, 149]. Это способствует деструктуризации лигноцеллюлозного субстрата, повышает его доступность и объясняет потенциальное влияние на скорость роста мицелия при использовании одубины в качестве субстрата.

Для оценки воздействия штамма РР-3.2 *Pleurotus pulmonarius* на комбинированный субстрат был изучен компонентный состав до и после культивирования грибов. Результаты исследования комбинированного субстрата с содержанием опилок 40 % приведены в таблице 3.11.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что твердофазное культивирование приводит к изменению содержания всех компонентов субстрата.

В процессе ферментации субстрата, содержащего одубину коры сосны, наблюдается относительное увеличение водорастворимых веществ в 2,05 раза, а для лиственницы – в 1,08 раз. Содержание спирторастворимых веществ уменьшается на 24,27 % для одубины сосны и на 15,73 % для лиственницы.

Таблица 3.11 – Компонентный состав комбинированного субстрата до и после культивирования штамма PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius*

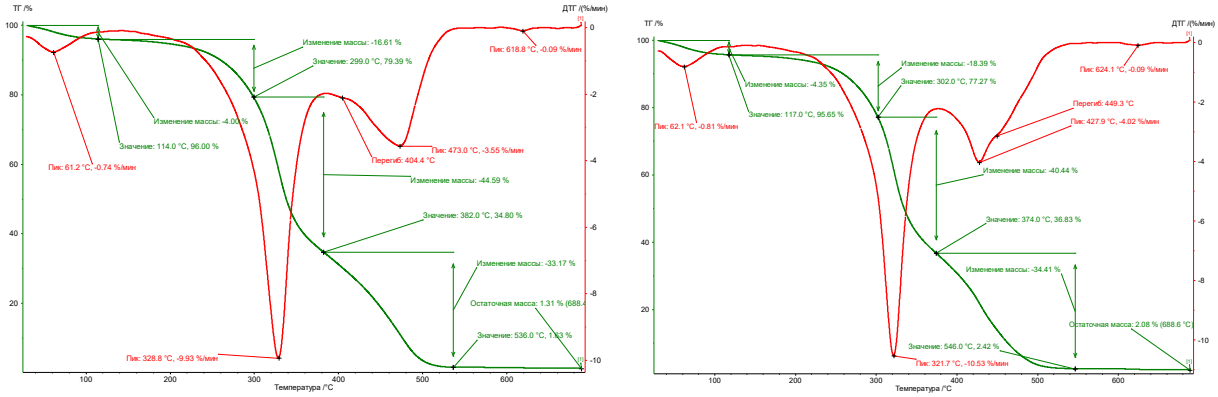
Компонент	Содержание, % а. с. в			
	одубина сосны (ОС+40)		одубина лиственницы (ОЛ+40)	
	исходный	после биоконверсии	исходный	после биоконверсии
Вещества, экстрагируемые горячей водой	2,47±0,11	5,31±0,25 / 5,07	2,90±0,13	3.34±0,14 / 3,14
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	6,51±0,25	5,14±0,21 / 4,93	5,85±0,28	5,24±0,24 / 4,93
Легкогидролизуемые полисахариды	17,96±0,09	13,69±0,64 / 13,14	17,41±0,38	13,04±0,54 / 12,26
Трудногидролизуемые полисахариды	41,93±1,10	36,42±1,13 / 34,96	38,07±0,80	33,49±1,23 / 31,48
Негидролизуемые вещества	28,28±0,95	28,91±1,14 / 27,75	30,92±0,75	34,13±1,51 / 32,08
Минеральные вещества	1,04±0,04	1,21±0,04 / 1,16	2,20±0,10	2,50±0,11 / 2,34
Белок	-	7,71±0,18	-	6,34±0,15
Знаменатель – с учетом убыли массы (ОС+40 – 3,88 %; ОЛ+40 – 5,47 %)				

Наибольшие изменения наблюдаются в полисахаридном комплексе. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов уменьшается на 26,84 % в субстрате ОС+40, и на 29,58 % в ОЛ+40; в трудногидролизуемых полисахаридах тоже наблюдается уменьшение на 16,62 % и 17,31 %, соответственно. Расщепление сложных полисахаридных структур, таких как целлюлоза, гемицеллюлоза и пектины, до моносахаридов, происходит за счёт набора ферментов, которыми обладает исследуемый штамм.

Известно, что на биотрансформацию негидролизуемой (лигниновой) части субстрата существенное влияние оказывают как состав самого субстрата, так и условия ферментации. Возможно, что некоторые компоненты субстрата остаются негидролизуемыми или подвергаются минимальным изменениям в процессе ферментации. Так, содержание негидролизуемых веществ, в том числе лигниновой природы, для субстрата с одубиной коры сосны уменьшается на 0,53 %, а с одубиной коры лиственницы наблюдается незначительное увеличение на 1,16 %, которое, по-видимому, связано как с различиями в структурной организации лигнина, так и содержанием в нем белко-

вых и минеральных компонентов.

Изменения компонентного состава субстрата в процессе биодеструкции подтверждаются результатами термогравиметрического анализа исследуемых образцов до и после биоконверсии (ОС+40; ОЛ+40). Результаты представлены на рисунке 3.10 и в приложение В.3.



слева – исходный субстрат ОС+40; справа – биоконвертированный субстрата ОС+40

Рисунок 3.10 – Результаты термогравиметрия образцов

Как видно, термогравиметрическая кривая представляет собой зависимость изменения массы образца с увеличением его температуры. На рисунках данная кривая представлена зеленой линией. В процессе нагрева вещества, содержащиеся в образце, проходят фазовое превращение, условно говоря, «сгорают». Данные фазовые переходы отражаются на остаточной массе образца, однако непосредственно на термогравиметрической кривой данные изменения малозаметны. Для наглядного отображения характера поведения образца эту прямую необходимо проинтегрировать. Проинтегрированная кривая представлена на рисунках в виде красной линии.

Как видно, данная кривая выстроилась в виде пиков. Каждый пик соответствует максимуму фазового превращения вещества [216, 217]. Так, например, первый полученный пик, соответствующий температуре около 62 ° связан с удалением адсорбированной воды. Следующий пик ответственен за термическое разложение гемицеллюлоз и целлюлозы. При дальнейшем нагревании происходит термическое разложение лигнина, далее, в основном, происходит догорание образовавшегося в ходе пиролиза растительного сы-

рья угля. Остаточная масса в образце указывает на золу.

Для корректного сравнения изменений в компонентном составе субстратов, наблюдаемых в процессе культивирования необходимо учесть коэффициент убыли массы субстрата. Результаты обработки результатов представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Результаты термогравиметрического анализа

Наименование компонента	Содержание, % от а. с. с., с учетом коэффициента убыли массы			
	исходное сырье		после биоконверсии	
	ОС+40	ОЛ+40	ОС+40	ОЛ+40
Гемицеллюлозы	17,3±0,5	16,2±0,2	18,5±0,4	14,7±0,3
Целлюлоза	46,5±1,0	43,6±1,8	40,6±0,9	41,8±1,1
Лигнин	34,6±1,3	37,4±1,2	34,6±0,3	33,4±0,7
Зола	1,4±0,0	2,1±0,1	2,1±0,1	3,9±0,1

Результаты термогравиметрического анализа дополняют данные химического анализа исходных и биодеструктированных субстратов (см. таблицу 3.11), а также спектрального анализа (рис. 3.11).

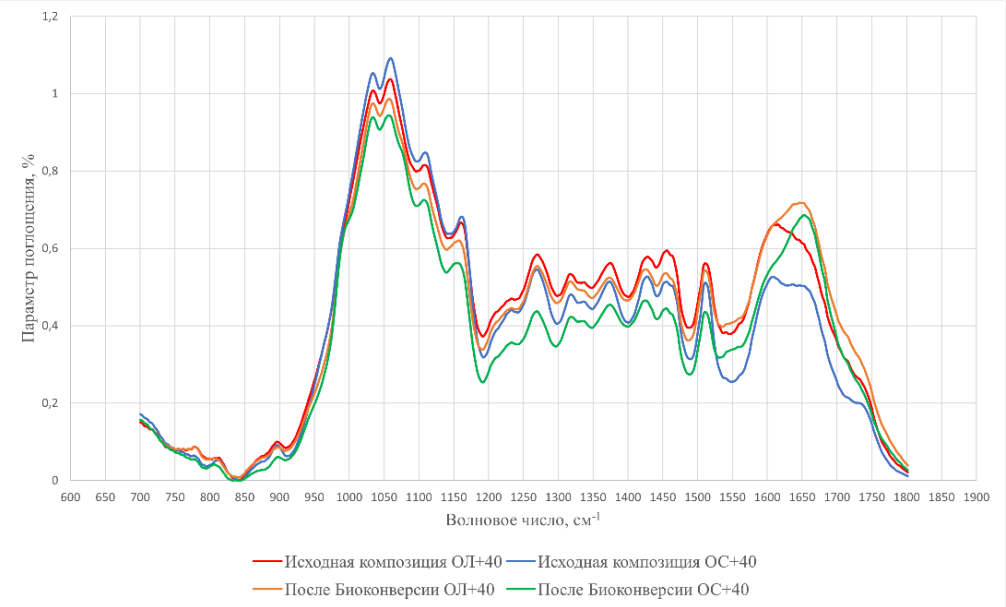


Рисунок 3.11 – ИК-спектры субстрата до и после культивирования

Растительные субстраты, вследствие сложности их состава, дают усложненные ИК-спектры. Сравнительный анализ спектров до и после биоконверсии позволяет выделить ключевые трансформации, происходящие в

ходе ферментации. Биоконверсия субстратов на основе одубины лиственницы (ОЛ+40) и сосны (ОС+40) с использованием штамма *Pleurotus pulmonarius* (PP-3.2) привела к изменениям в химическом составе, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

До биоконверсии ИК-спектры обоих субстратов демонстрировали характерные полосы поглощения: в области 1730 см$^{-1}$, соответствующей карбонильным группам (C=O), типичным для сложноэфирных и кетонных групп в составе гемицеллюлозы; в области 1500-1600 см$^{-1}$, ассоциированной с ароматическими кольцами (C=C), что отражает структуру лигнина; и в области 900-1200 см$^{-1}$, связанной с валентными колебаниями связей C-O и C-C, характерных для углеводных структур целлюлозы и гемицеллюлозы.

После культивирования штаммом *Pleurotus pulmonarius* наблюдалось снижение интенсивности полос. В области 1500-1600 см$^{-1}$, соответствующей ароматическим кольцам лигнина, наблюдалось уменьшение интенсивности полос, что свидетельствует о деградации лигнина под действием лигнинолитических ферментов гриба, таких как лакказы и пероксидазы [146, 148]. Для ОЛ+40 изменения в данной области были менее выраженными, что может объясняться более высокой степенью конденсации лигнина лиственничной коры и меньшей подверженности к воздействию ферментов. Это согласуется с результатами таблицы 3.11, где показано, что в субстрате после биоконверсии наблюдается количественное увеличение содержания негидролизуемого остатка. Следует отметить, что завышенный результат может быть еще связан с наличием в негидролизуемом остатке минеральных компонентов и веществ белковой природы.

В области 900-1200 см$^{-1}$, связанной с углеводными структурами, также отмечено снижение интенсивности, указывающее на разрушение целлюлозы и гемицеллюлозы, о чем свидетельствует и результаты исследования компонентного состава, представленные в таблице 3.12. Для субстрата ОС+40 эти изменения были более значительными, что подтверждает более интенсивную ферментативную обработку полисахаридов.

В результате биоконверсии в ИК-спектрах субстрата наблюдаются значительные изменения, характерные для белковых соединений. Основные трансформации фиксируются в диапазоне 1500-1700 см$^{-1}$, где расположены полосы поглощения амидных групп белков. Сравнительный анализ спектров до и после биоконверсии демонстрирует увеличение интенсивности поглощения в области 1650-1670 см$^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям C=O в пептидных связях. В области 1540-1560 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям N–H и C–N, также фиксируется рост интенсивности полос поглощения, что тоже подтверждает наличие белковых веществ.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического анализа показали, что штамм PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius* эффективно разрушает компоненты лигноцеллюлозного комплекса, проявляя высокую активность в отношении целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. При этом субстрат ОС+40 подвергался более интенсивной биодеградации по сравнению с ОЛ+40, что может быть связано с меньшей степенью конденсации лигнина сосновой коры и наиболее плотной структурой лиственницы, о последнем свидетельствовали исследования пористой структуры одубины (табл. 3.9). Полученные результаты подтверждают высокую лигноцеллюлозолитическую активность штаммов рода *Pleurotus* за счёт выделения комплекса ферментов, таких как целлюлазы, ксиланазы, лигнинпероксидазы и лакказы. В частности, ранее было показано, что *Pleurotus pulmonarius* активно разрушает лигнин, снижая его концентрацию в лигноцеллюлозных субстратах [218, 219]. Снижение интенсивности полос целлюлозы и гемицеллюлозы в области 900-1200 см$^{-1}$ подтверждается исследованиями, описывающими разрушение углеводных полимеров до низкомолекулярных сахаров [220].

Таким образом, можно говорить о том, что в процессе воздействия гриба *Pleurotus pulmonarius* происходят изменения всех компонентов субстрата, что позволяет использовать его в качестве сырья для биоконверсии. Кроме того, в результате культивирования происходит обогащение субстрата белковыми веществами, содержание которых, как показано в таблице 3.11, состав-

ляет: для биодеструктированого субстрата, содержащего одубину сосны – 7,71 %, а лиственницы – 6,34 %. Такой ферментированный продукт по питательной ценности сопоставим с кормовой осахаренной древесноволокнистой массой (КОВДМ), но отличается наличием белка и может быть использован в качестве кормовой добавки в рационе крупно рогатого скота [221-223].

Таким образом, эти результаты и результаты, приведенные в приложении В, ещё раз подтвердили пригодность использования одубины в качестве сырья для культивирования базидиомицетов, а гидродинамическая активация растительных субстратов и внесение дополнительных легкодоступных компонентов является эффективным способом увеличения их доступности для биоконверсии.

Выводы к главе 3

В результате проведенных исследований изучен химический состав коры хвойных пород, получены математические модели процесса экстракции коры хвойных пород: сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) с использованием МЭА и показано, что, в отличие от водно-щелочных экстрактов коры хвойных, высокий уровень доброкачественности (более 60 %) достигается без использования нейтрализации и ультрафильтрации; установлен характер влияния технологических параметров на выход экстрактивных веществ.

По результатам исследований с использованием математических методов планирования эксперимента, установлен режим экстракции водным раствором МЭА для коры сосны обыкновенной и лиственницы сибирской, обеспечивающий наибольший выход веществ полифенольной природы. Показано, что технологический процесс экстракции следует проводить в две стадии: 1 стадия – продолжительность процесса экстракции – 5 ч, гидромодуль – 14, концентрация моноэтаноламна – 5 %; 2 стадия – экстракция с использованием горячей воды и аппаратов кавитационного типа, проводимая в

течение 20-25 мин.

Установлено, что экстракты, полученные с использованием МЭА, обладают высокой стабильностью при хранении. Исследования pH и содержания флавоноидов при хранении экстракта в течение года показали отсутствие значительных изменений, а это, в свою очередь, позволило исключить из известной технологии процессы облагораживания и получения экстракта в твердой форме.

Физико-химический анализ экстрактов методом ИК-Фурье-спектроскопии подтвердил наличие широкого спектра соединений, включая полифенолы, лигнины, флавоноиды, фенольные кислоты и углеводные компоненты, а также МЭА-производные. Выявлены характерные полосы поглощения в области 3400-3200 $см^{-1}$, свидетельствующие о валентных колебаниях гидроксильных групп (-OH), типичных для полифенольных соединений. Полосы в диапазоне 1600-1500 $см^{-1}$ указывают на ароматические скелетные колебания (C=C), характерные для флавоноидов и лигнинов, тогда как области 1250-1190 $см^{-1}$ и 1086–1044 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям C-O и C-O-C, характерным для углеводных фрагментов и эфирных групп.

Анализ ЯМР ^{1}H- и 2D-спектров экстрактов коры лиственницы и сосны позволил охарактеризовать их молекулярный состав и выявить ключевые различия в структурных особенностях соединений. Установлено, что экстракт лиственницы содержит более высокую концентрацию флавоноидов и проантоцианидинов, что подтверждается интенсивными сигналами в ароматическом диапазоне δH=6,0-8,5 м.д. и соответствующими корреляциями в области $\delta C/\delta H$=120-150/6,5-8,0 м.д. В экстракте сосны преобладают углеводные и фенольные соединения и зафиксированы сигналы в области δH=3,0-5,0 м.д. и δC = 60-100 м.д., характерные для гликозидных фрагментов. Обнаруженные корреляции между протонами и ароматическими атомами углерода могут указывать на наличие замещённых фенольных структур, а также возможных производных моноэтаноламина, образовавшихся в процессе экстракции.

Результаты исследования ММР подтвердили, что в процессе концентрирования происходят конденсационные превращения, приводящие к увеличению молекулярной массы. Основная фракция экстрактов представлена соединениями с молекулярной массой в диапазоне 10^3-10^4 Да, что соответствует веществам, обладающим дубящей способностью.

Изучены компонентный состав и адсорбционная активность (одубины. Благоприятный химический состав и увеличение количества мезопор свидетельствуют о высокой реакционной способности одубины по сравнению с исходной корой, что позволяет использовать её в качестве субстрата для твердофазного культивирования грибов.

Биотрансформация одубины с использованием базидиомицетов *Pleurotus pulmonarius* (PP-3.2) и *Ganoderma lucidum* (Gl4-16A) подтвердила её пригодность в качестве потенциального субстрата для биоконверсии. В результате биотрансформации наблюдалось разложение трудногидролизуемых полисахаридов на 26,84-29,58 %, а содержание белковых соединений увеличилось до 7,71 %, что делает полученный продукт перспективным для использования в качестве ферментированной кормовой добавки.

ГЛАВА 4 ПОЛУПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ ХВОЙНЫХ

Для подтверждения качества получаемых продуктов были проведены полупроизводственные испытания дубильных экстрактов и кормового продукта. Наработку опытной партии дубильных экстрактов и кормового продукта проводили на кафедре «Химической технологии древесины и биотехнологии», СибГУ им. М.Ф. Решетнёва, г. Красноярск, Российская Федерация. Методы наработки опытных партий продуктов и их испытаний приведены в подразделе 2.13.

Проведение полупроизводственных испытаний на наличие дубильных и красильных свойств у растительных экстрактов, полученных на основе моноэтаноламина, осуществляли на малом инновационном предприятии ООО «МИП «ЭКОМ» г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация.

Оценку качества кормового продукта и эффективности его использования в рационах телят проводили на базе ООО Научно-технического центра «Химинвест» г. Нижний Новгород, совместно с Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва» г. Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация.

4.1 Испытания дубильных и красильных свойств растительных экстрактов

Дубление кожи является одним из важнейших этапов в процессе обработки сырья для производства кожаных изделий. Дубильные экстракты играют ключевую роль в этом процессе, обеспечивая механическую прочность

и устойчивость кожи к внешним воздействиям. При этом эффективность дубильных экстрактов зависит от их состава, свойств и способа применения.

Научные исследования в области дубления кожи направлены на разработку новых технологий и материалов, способных повысить качество и экологическую безопасность процесса. Полупроизводственные испытания дубильных экстрактов являются неотъемлемой частью этого процесса, позволяя оценить их эффективность и возможные побочные эффекты.

Процесс получения дубильных экстрактов осуществляли в соответствии с технологическим режимом, подробно описанном в разделе 2. В ходе экспериментов были соблюдены установленные параметры экстракции. Основные качественные характеристики полученных экстрактов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Качественные характеристики растительных экстрактов

Вид экстракта	Концентрация СВ*, г/л	pH	Выход		Доброкачественность, %
			ЭВ*, % а. с. с.	Флавоноиды, % а. с. с.	
Сосна 2022 г[1]	64,0*	11,8	54,7	32,9	60,1
Сосна 2023 г	41,5	12,4	48,1	31,1	64,7
Лиственница 2021 г	38,5	12,3	56,5	32,3	57,1
Лиственница 2023 г	39,5	12,4	53,6	34,1	63,7
* – экстракт, полученный при наработке опытной партии кормового продукта СВ – сухие вещества; ЭВ – экстрактивные вещества					

Оценку дубящих свойств экстрактов проводили на образцах меховой овчины забайкальской породы, отобранных по методу ассиметричной бахтармы. Обработка мехового сырья проводилась по типовой технологии, принятой на ООО «МИП «ЭКОМ», окуночным (жидкостным) и намазным способами, схема обработки приведена в приложении Г.

Окуночное (жидкостное) дубление растительными экстрактами проводили при комнатной температуре, гидромодуле ГМ=5 и pH=6,2-8,5 (для корректировки водородного показателя использовали уксусную кислоту).

[1] Год производства экстракта

Намазное танинное дубление проводили без корректировки водородного показателя. Расход экстрактов составил ~1-3 мл/дм^2.

Длительность танинного дубления в обоих вариантах составляла 72 ч. После процесса дубления образцы овчины жировали и после пролежки сушили в свободном состоянии. Далее проводились механические операции.

У готового полуфабриката определяли физико-механические и химические показатели качества согласно методикам ГОСТ 4661-76, а также оценивали органолептические свойства. В качестве контрольного варианта служили образцы овчины хромового дубления, выделанные согласно технологии, принятой на ООО «МИП «ЭКОМ». Результаты качественных характеристик готового мехового полуфабриката намазного и окуночного танинного дубления представлены в таблице 4.2.

Результаты, представленные в таблице 4.2, свидетельствуют о том, что температура сваривания кожевенной ткани при дублении растительными экстрактами варьируется в пределах 59-67 °С. Этот показатель характеризует структурные изменения коллагена и эксплуатационные свойства материала, поскольку температура сваривания определяет степень термической устойчивости кожи. Для различных пушно-меховых полуфабрикатов этот параметр обычно находится в диапазоне 50-80 °С и зависит от состава дубителя и технологии обработки. Дубление способствует формированию прочных межмолекулярных связей, обусловливающих устойчивость коллагена к термическому воздействию. Наибольшая температура сваривания (64-67 °С) зафиксирована при дублении экстрактом лиственницы МЭА намазным способом, тогда как при других методах обработки она варьируется в пределах 59-63 °С, что ниже значений, установленных ГОСТ 4661-76, и ниже по сравнению с хромовым дублением. Данный факт может свидетельствовать о специфике взаимодействия растительных дубителей с коллагеновой структурой кожи. Регулирование температуры сваривания осуществляется путем добавления в рабочий раствор карбоната натрия в растворенном виде (pH=3,6-3,8), что способствует более равномерному проникновению дубящих веществ в

Таблица 4.2 – Качественные характеристики готового мехового полуфабриката

Показатель	Вариант дубления						Требования ГОСТ 4661-76*[2]
	экстракт сосны (2023)	экстракт лиственницы (2021)	экстракт лиственницы (2023)	экстракт сосны (2022)	концентрат* экстракта сосны (2022)	контроль	
Температура сваривания готового полуфабриката[3], °С	63; 65 / 59; 59	65; 66 / 60; 60	64; 67 / 62; 63	-------- / 64; 64	60; 61 / --------	79; 80 / 76; 75	Не ниже 70
Массовая доля влаги, %	9,9 / 8,9	8,4 / 8,8	10,0 / 9,1	----- / 9,6	8,6 / -----	6,4 / 8,5	Не более 14
Массовая доля золы, %	4,0 / 5,4	4,3 / 4,3	5,0 / 5,0	----- / 4,0	5,3 / -----	9,1 / 7,3	Не более 10
Массовая доля не связанных жировых веществ, %	19,8 / 19,6	19,6 / 19,3	19,0 / 19,8	----- / 20,0	20,0 / -----	19,6 / 19,8	10-20
pH водной вытяжки	6,3 / 6,8	5,4 / 7,0	5,7 / 6,9	----- / 6,7	6,3 / -----	4,0 / 4,0	4,0-7,5
Нагрузка при разрыве целой овчины, для овчин площадью свыше 40 дм^3, кгс/мм^2	2,4 / 1,6	2,9 / 1,3	2,4 / 2,5	----- / 2,0	1,7 / -----	1,2 / 1,8	Не менее 0,1
Удлинение полное для целых овчин при напряжении 4,9 МПа, %	36,7 / 33,3	30,0 / 46,7	33,3 / 30,1	----- / 30,0	46,7 / -----	81,7 / 40,0	Не менее 30
Массовая доля несвязанных жировых веществ в волосяном покрове, %	2,0 / 1,9	1,8 / 2,0	1,9 / 2,0	----- / 1,9	2,0 / -----	2,0 / 1,8	Не более 2
Примечание: числитель – намазное дубление; знаменатель – окуночное дубление * – концентрат, полученный при наработке опытной партии кормового продукта; концентрация сухих веществ – 241,0 г/л							

[2] Данные требования приведены для овчины хромового дубления

[3] Температура сваривания зависит от вида дубителя, применяемого при выделке мехового полуфабриката, например для меховых шкур, выдубленных алюмокалиевыми квасцами, температура сваривания согласно ГОСТ 4661-76 должна быть в пределах 55-60 °С, для формальдегидного дубления 50-60 °С, требования ГОСТ по температуре сваривания для овчин таннинного дубления отсутствует

структуру кожи, улучшая качество обработки.

Помимо термических характеристик, важное значение имеют влагосодержание и зольность материала. Массовая доля влаги в исследованных образцах составляет 8,4-10,0 %, что соответствует нормативным требованиям (не более 14 %). Контроль влажности играет ключевую роль в предотвращении негативных последствий, таких как снижение прочности, развитие плесени и ухудшение эксплуатационных свойств кожи. Высокая влажность может негативно сказываться на структуре материала, снижая его устойчивость к механическим нагрузкам и термическим воздействиям. Зольность, характеризующая содержание минеральных примесей, варьируется от 4,0 до 5,4 %, что также соответствует установленным нормам.

Содержание несвязанных жировых веществ, оказывающих влияние на эластичность, мягкость и пластичность кожи. В исследованных образцах их массовая доля находится в пределах 19,3-20,0 %, что соответствует стандартам и свидетельствует о стабильности физико-химических характеристик материала. В волосяном покрове данный показатель варьируется от 1,8 до 2,0 %, что находится в пределах допустимых значений. Оптимальное содержание жировых веществ способствует улучшению водостойкости кожи, повышению ее устойчивости к истиранию и механическим воздействиям, а также обеспечивает необходимую гибкость и пластичность материала.

Кислотно-щелочной баланс водной вытяжки также является важным показателем, влияющим на химическую стабильность и долговечность материала. Значения pH при дублении растительными экстрактами находятся в пределах 5,4-7,0, тогда как при хромовом дублении этот показатель составляет 4,0. Это подтверждает нейтральный или слабокислый характер дубления растительными экстрактами, что может оказывать влияние на цвет, мягкость, эластичность и прочность кожи.

Физико-механические свойства кожи характеризуются прочностью на разрыв и степенью удлинения под нагрузкой. Нагрузка при разрыве является ключевым параметром, определяющим механическую прочность материала и

его устойчивость к внешним воздействиям. Исследование показало, что при дублении экстрактом лиственницы и сосны МЭА методом намазного и окуночного дубления достигаются более высокие значения нагрузки, что свидетельствует о большей прочности и устойчивости кожи. Это особенно важно при производстве изделий, подвергающихся интенсивным механическим нагрузкам. Полное удлинение овчины при напряжении 4,9 МПа достигает максимального значения 46,7 % при намазном дублении экстрактом сосны МЭА, тогда как при других методах дубления этот показатель составляет не менее 30 %, что является допустимым значением.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о высокой эффективности растительных дубителей в формировании оптимальных физических и механических характеристик кожевенной ткани. Температура сваривания, зольность, массовая доля влаги и жировых веществ, а также pH-значения находятся в допустимых пределах, что подтверждает стабильность технологического процесса. Использование растительных экстрактов исключает наличие хромовых соединений, делая данный метод дубления экологически безопасным. Полученные данные демонстрируют, что применение растительных дубителей позволяет достичь баланса между прочностью, эластичностью и термической устойчивостью материала, обеспечивая высокое качество конечного продукта.

Проведенные испытания химических и физико-механических свойств мехового полуфабриката, изготовленного по типовой технологии МИП «ЭКОМ» с применением в качестве дубителя растительных экстрактов, полученных из коры хвойных пород с использованием различных экстрагентов, подтвердили их пригодность для выделки мехового полуфабриката, на примере овчины забайкальской породы.

4.2 Проверка красящих свойств растительных экстрактов

Процесс крашения является важным этапом производства текстильных

материалов, кожи, бумаги, пищевых продуктов и других изделий. Растительные экстракты обычно обладают свойствами протравных красителей. Оценка качества крашения играет ключевую роль в обеспечении надежности и эстетического вида материалов. Красящие свойства растительных экстрактов проверяли на текстильных волокнах различного химического состава (хлопковых, полиамидных и шерстяных), используемых на ткацких предприятиях при производстве смесовых тканей.

На первом этапе текстильные волокна подвергали процессу отварки (см. приложение Г) в течение 15 мин при температуре 40 °С с добавлением неионогенного ПАВ (0,5-1,0 г/л). Затем их промывали проточной теплой водой.

Далее экстракт, предназначенный для крашения, нагревали до температуры 40 °С. В готовую красильную смесь помещали отваренные текстильные волокна и в течение 15-20 минут делали обход для предотвращения получения неравномерной окраски, затем начинали медленный нагрев на 1 °С/мин до температуры 70 °С. Данная температура характеризуется наиболее интенсивным связыванием красильных веществ с текстильными волокнами, поэтому при ее достижении в процессе крашения производилась задержка ~30 минут. Далее красильную смесь доводили до кипения. Через 40 минут от начала кипения в красильный раствор добавляли протраву, содержащую соли поливалентных металлов, способных усилить глубину цвета и изменить его интенсивность. Процесс протравления проводили при кипении в течение 15-20 мин, после чего нагрев системы прекращали. Далее систему оставляли на воздухе для расхолодки. При достижении красильной смеси температуры 70 °С волокна отмывали от несвязанного красителя в теплой воде, хорошо прополаскивали и сушили в расправленном виде.

В качестве протравных солей использовали бихромат натрия ($Na_2Cr_2O_7$) и сульфат меди ($CuSO_4$). Процесс крашения проходил в щелочной среде (водородный показатель соответствовал pH исходного экстракта, приведённого в таблице 4.1). Окрашенные текстильные волокна оценивали по

равномерности окрашивания и устойчивости полученной окраски к трению. Качество крашения по сухому и мокрому истиранию является важным параметром, определяющим стойкость красителя к воздействию физических факторов, таких как трение, влага, температурные изменения. Результаты испытаний представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний красящей способности растительных экстрактов по различным протравам

Вид экстракта[4]	Вид волокна	Цвет и интенсивность окраски	Равномерность окраски	Прочность окраски[5], балл	
				сухое	мокрое
Протрава по бихромату натрия ($Na_2Cr_2O_7$)					
Экстракт сосны (2023)	Хлопок	Розово-серая (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Красно-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Розовая (Т)	Равномерная	4/4	4/3
Экстракт лиственницы (2023)	Хлопок	Желто-розовая (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Ярко коричневый	Равномерная	5/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовая (Т)	Равномерная	4/4	4/4
Протрава по сульфату меди ($CuSO_4$)					
Экстракт сосны (2023)	Хлопок	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Желто-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
Экстракт лиственницы (2023)	Хлопок	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Красно-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовый (Т)	Равномерная	4/4	4/4

Результаты крашения текстильных волокон лиственничным и сосновым экстрактами представлены в приложении Д.

При анализе результатов испытаний учитывалась не только интенсивность цвета, но и равномерность распределения красителя, отсутствие разводов и потеря цвета в результате воздействия внешних факторов.

Оценка красящей способности растительных экстрактов показала их хорошее сродство к шерстяным волокнам. Полиамидные и хлопковые волок-

[4] Растительные экстракты обычно проявляют свойства физических красителей.

[5] В числителе указаны результаты испытаний, в знаменателе приводятся нормативы, соответствующие прочной окраски, согласно:
ГОСТ 29298-2005 Ткани хлопчатобумажные и смешенные бытовые Дата введения 01.01.2007;
ГОСТ 28000-2004 Ткани одежные чистошерстяные, шерстяные и полушерстяные. Дата введения 01.01.2007,
ГОСТ 29223-91 Ткани плательные, плательно - костюмные и костюмные из химических волокон Дата введения 01. 01. 1993.

на в основном тонировались, без получения глубокой насыщенной окраски. Цветовые оттенки совпадали для волокон различного химического состава, однако различались по глубине окрашивания, что позволяет предположить возможность окрашивания смесовых шерстяных тканей, при совместном содержании волокон полиамида и хлопка, не более 10 %.

Прочность окрашивания к сухому и мокрому трению в основном варьируется в пределах 4-х балов, что соответствует прочной окраске. В процессе крашения экстрактами наблюдалось сильное повреждение шерстяных волокон, что связано с высокими значениями водородного показателя используемых растительных экстрактов, поэтому желательно при окрашивании шерстяных волокон производить корректировку водородного показателя до величины, не превышающей 8,5.

Результаты полупроизводственных испытаний дубильных и красильных свойств растительных экстрактов подтвердили их пригодность и высокую эффективность в процессе обработки кожи. Растительные экстракты показали отличное дубильное действие, они способствуют улучшению прочностных свойств и устойчивости материала кожи. Красильные свойства экстрактов также были успешно проверены, они обеспечивают насыщенные и стойкие оттенки. В целом, результаты испытаний подтвердили, что растительные экстракты являются эффективным и безопасным средством для обработки кожи, что делает их альтернативным вариантом для применения в текстильной и кожевенной промышленности [186].

4.3 Получение и изучение компонентного состава опытной партии кормового продукта

В России активно применяются кормовые добавки из отходов переработки древесины. В ряде зарубежных стран (США, Канада, Финляндия, Германия, Италия, Япония, Швеция и др.) лесные ресурсы вовлекаются в кормовой баланс через создание плантаций быстрорастущих пород, сокращение

сроков рубки и выведение скота, способного усваивать грубые корма, в том числе древесного происхождения.

С учётом этих тенденций нами разработана углеводно-белковая кормовая добавка на основе отходов древесины и хвойной коры [214, 224], обладающая улучшенными характеристиками и длительной сохранностью. Однако ее влияние на обмен веществ и рост телят в молочный период остается недостаточно изученным.

В связи с этим актуальной задачей является разработка оптимального состава данной кормовой добавки, её апробация в рационах телят в молочный период выращивания, а также исследование влияния на переваримость питательных веществ, интенсивность роста и биохимический статус крови. Эти исследования представляют значительный интерес как для научного сообщества, так и для практического животноводства.

Опытную партию кормового продукта на основе одубины коры сосны изготавливали по методике из п. 2.13, включающую подготовку сырья, измельчение, двухстадийную экстракцию и ферментацию.

На рисунке 4.1 представлен образец полученного кормового продукта, изготовленного на основе растительного субстрата и подвергшегося биодеструкции с использованием штамма PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius* (Fr) Quel.

А Б В

А – субстратный блок; Б – продукт биоконверсии; В – плодовое тело

Рисунок 4.1 – Внешний вид кормового продукта

Биоконверсия, как это было отмечено ранее (п. 3.5), способствовала глубокой трансформации компонентов субстрата, включая разложение лигнино-целлюлозного комплекса, повышение доступности питательных веществ и обогащение продукта белковыми соединениями. Компонентный и аминокислотный состав кормового продукта, полученного после культивирования грибом рода *Pleurotus pulmonarius* (Fr) Quel (штамм PP-3.2), представлены в таблице 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Компонентный состав кормового продукта, полученного культивированием гриба рода *Pleurotus pulmonarius* (Fr) Quel (штамм PP-3.2)

Компонент	Содержание, % (субстрат 50/25/25)
Зола	0,96
Экстрактивные вещества: - спиртом - водой	 5,6 3,7
Всего экстрактивных:	9,3
Легкогидролизуемые полисахариды	15,6
Трудногидролизуемые полисахариды	36,0
Всего полисахаридов	51,6
Лигнин	27,9
Белок	≈ 4

Результаты исследований, представленные в таблице 4.4, хорошо согласуются с результатами, приведёнными в таблице 3.11. Основные различия в содержании легко- и трудногидролизуемых веществ. В данном субстрате их больше, что можно объяснить различным составом субстратов, а именно наличием древесных сосновых опилок с более высоким содержанием полисахаридов.

Таблица 4.5 – Аминокислотный состав кормового продукта

Компонент	Содержание, % (субстрат 50/25/25)
Аргинин	-
Лизин	2,97
Тирозин	0,25
Фенилаланин	0,31
Гистидин	0,69
Лейцин +изолейцин	0,88
Метионин	0,18
Валин	0,02
Пролин	0,71
Треонин	0,97
Серин	0,68

В результате исследования аминокислотного состава кормового продукта, полученного путем ферментации субстрата грибом *Pleurotus pulmonarius* PP-3.2, выявлено присутствие как заменимых, так и незаменимых аминокислот, необходимых для роста и метаболизма животных.

Анализ показал, что наиболее значительное содержание имеют лизин, треонин и серин. Лизин, являющийся одной из важнейших незаменимых аминокислот, отвечает за процессы белкового синтеза, усвоение кальция и иммуномодуляцию у животных. Его содержание в исследуемом продукте значительно выше по сравнению с традиционными растительными источниками, такими как пшеница (0,3-0,4 %) и близко к показателям соевых шротов (2,5-3 %) [225, 226].

Содержание гистидина составило 0,69 %, что превосходит показатели, характерные для аналогичных продуктов ферментации лигноцеллюлозных материалов (0,3-0,5 %) [227]. Содержание лейцина и изолейцина (0,88 %) соответствует типичным значениям для грибных белков.

Наиболее низкое содержание отмечено у метионина и валина. Это может потребовать обогащения кормового продукта метиониносодержащими добавками при использовании его в рационах животных.

Вместе с тем, содержание фенилаланина и тирозина также соответствует показателям для продуктов ферментации. Эти аминокислоты играют важную роль в биосинтезе белков, что делает продукт полезным компонентом комбикормов.

Таким образом, полученный кормовой продукт характеризуется высоким содержанием лизина и треонина, что делает его ценным белковым компонентом для использования в животноводстве.

По питательной ценности кормовой продукт сопоставим с кормовой осахаренной древесноволокнистой массой (КОДВМ), но отличается наличием белка. Питательная ценность (КОДВМ) – 0,3-0,4 кормовых единиц; ТУ 46 РСФСР 258-82 рекомендуют использовать КОДВМ в рационах крупного ро-

гатого скота (в том числе молодняка) и овец виде добавок к кормовой смеси в количестве 15-20 % (до 30-40 %).

4.4 Апробация кормовой добавки в условиях научно-хозяйственного опыта

Как было отмечено ранее, целью испытаний является определение экономической эффективности использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной.

Для реализации задачи по изучению использования кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной в рационах телят молочного периода выращивания, в производственных условиях ООО «Аксел» Темниковского района, Республики Мордовия, провели научно-хозяйственный опыт. Эксперимент проводили на телятах черно-пестрой породы в возрасте 3-4 месяцев, из которых по принципу аналогов формировали две подопытные группы по 10 голов в каждой, соответственно контрольная и опытная группы. Исследования проводили согласно схеме научно-хозяйственного опыта (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Схема научно-хозяйственного опыта

Группы	Кол-во голов	Уровень кормления	Кол-во ввода добавки в кормосмесь, %	Кол-во ввода добавки, г/гол/сутки
Контрольная	10	Основной рацион (ОР)	-	-
Опытная	10	ОР+ кормовой продукт (КП*)	15	1,09-1,66

Кормление, содержание и уход за телятами в период научно-хозяйственного опыта был одинаковым в обоих группах. Кормление подопытных животных осуществлялась согласно схеме выпойки и кормления телочек до 6-месячного возраста (приложение Е), согласно рекомендации «Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных» [228], с учётом хими-

ческого состава местных кормов и кормовых добавок (по декадной разбивке), а также живой массы и возраста телят.

В ходе проведения научно-хозяйственного опыта выявляли воздействие кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной в рационах телят молочного периода выращивания на динамику живой массы, среднесуточных и относительных приростов, морфологические и биохимические показатели крови при промышленной технологии производства продукции молочного скотоводства.

Кормовой продукт вводили в кормосмесь с учетом изменений в системе кормления телят, начиная с 3-месячного возраста, на уровне 15 % от суточного объема кормов. Схема выпойки и кормления до 6 мес.представлена в приложении Д «Акт о проведении испытаний эффективности использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной». Введение кормового продукта варьировали от 1,66 до 1,09 г/гол/сутки по декадам, что соответствовало снижению объема цельного молока с 9 до 3 кг/гол/сутки.

Исследования показали, что включение кормового продукта способствовало увеличению прироста живой массы. При постановке на опыт масса телят составляла 48,2 кг. Через месяц абсолютный прирост в контрольной группе составил 15,7 кг, в опытной – 24,5 кг (на 56,0 % больше), что обеспечило итоговую массу 63,9 и 72,7 кг соответственно.

Аналогичная тенденция выявлена в среднесуточных приростах: 523 г в контрольной и 816 г в опытной группе, разница составила 293 г. Относительный прирост живой массы по С. Броди составил 28,01 % и 40,53 % соответственно, что выше на 12,52 %.

Таким образом, введение кормового продукта в дозе 1,66-1,09 г/гол/сутки с учетом схемы кормления позволило увеличить прирост живой массы на 8,8 кг на голову.

Обменные процессы оценивали по гематологическим показателям. По завершении опыта у трех телочек-аналогов из каждой группы отбирали кровь

для анализа динамики показателей.

Результаты лабораторных исследований подтвердили положительное влияние кормового продукта на обмен веществ у опытных телят (приложение Д, табл. 6). Почти все показатели в сыворотке крови опытной группы соответствовали физиологической норме (каротин, общий белок, резервная щелочность, неорганический фосфор, глюкоза), за исключением общего кальция, который был на 0,74 мг/% ниже минимального уровня.

В контрольной группе показатели значительно отклонялись от физиологической нормы. Полученные данные подтверждают, что применение кормового продукта способствует стабилизации обменных процессов у растущего молодняка крупного рогатого скота.

Таким образом, можно сделать вывод, что включение в состав кормосмесей телят молочного периода выращивания кормового продукта из одубины коры сосны обыкновенной и кавитированных древесных опилок сосны в дозе 1,09; 1,66 г/гол/сутки или 15 % от суточной массы рациона способствует получению дополнительного прироста живой массы свыше 8,5 кг, достижению среднесуточных приростов ближе 881 г или на 19,3 % и нормализации интерьерных показателей молодняка крупного рогатого скота.

Выводы к главе 4

Результаты опытно-производственных испытаний растительных экстрактов в составе дубильно-жировой системы подтвердили их высокую эффективность в качестве дубящего агента при выделке кожевой ткани намазным и окуночным способами. Установлено, что полученные экстракты обеспечивают глубокое и равномерное дубление, что подтверждается повышенными прочностными характеристиками кожаного материала, включая его устойчивость к разрыву, растяжению и истиранию. Доказано, что применение растительных дубильных экстрактов способствует формированию насы-

щенных, стойких и равномерных оттенков, соответствующим требованиям текстильной и кожевенной промышленности.

Преимущество растительных экстрактов заключается в их экологической безопасности: в сравнении с традиционными хромовыми дубителями они обладают значительно меньшей токсичностью. При этом кожа, обработанная МЭА-экстрактами, не только сохраняет, но и демонстрирует высокие физико-механические свойства и эстетические характеристики, что делает её конкурентоспособной на мировом рынке.

Исследования научно-хозяйственного опыта показали перспективность использования биоконвертированного субстрата на основе одубины и древесных опилок сосны обыкновенной в животноводстве. Введение данной кормовой добавки в рацион телят способствовало увеличению их живой массы на 12,52 % по сравнению с контрольной группой, при этом все физиологические и биохимические показатели оставались в пределах нормы. Таким образом, установлено, что разработанный биоконвертированный субстрат обладает высокой кормовой ценностью и может быть эффективно использован в животноводстве, обеспечивая экологически рациональную утилизацию побочных продуктов кожевенного производства.

Полученные результаты подтверждают высокую технологическую эффективность МЭА-экстрактов в процессе дубления кожи. Комплексный подход, включающий использование разработанных экстрактов и биоконвертированных субстратов, способствует формированию экологически безопасных и ресурсосберегающих производственных систем, соответствующих актуальным требованиям производственных процессов.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Современные тенденции рационального природопользования и глубокой переработки древесного сырья требуют эффективных технологий утилизации и комплексного использования лесных отходов.

Дубильные экстракты востребованы в кожевенной и текстильной промышленности, полифенольные соединения находят применение в фармацевтике и косметологии, а лигнин и послеэкстракционный остаток могут использоваться в производстве кормов, биополимеров и композиционных материалов.

Экологические преимущества данной технологии заключаются в сокращении объёма древесных отходов, снижении нагрузки на экосистемы и разработке биотехнологических подходов к утилизации послеэкстракционного остатка. Комплексная переработка соответствует принципам «зелёной химии» и устойчивого развития.

Создание данной технологии позволит не только рационально использовать лесные отходы, но и повысить экономическую эффективность лесохимической отрасли. Комплексный подход к переработке коры хвойных пород с использованием МЭА является инновационным решением, направленным на снижение экологических рисков, повышение рентабельности и расширение возможностей применения получаемых экстрактов в различных отраслях промышленности.

В результате проведенных исследований разработана технология комплексной переработки коры хвойных пород, представленная в виде блок-схема на рисунке 5.1.

На рисунке 5.2 приведена аппаратурно технологическая схема получения МЭА-экстракта в жидкой форме.

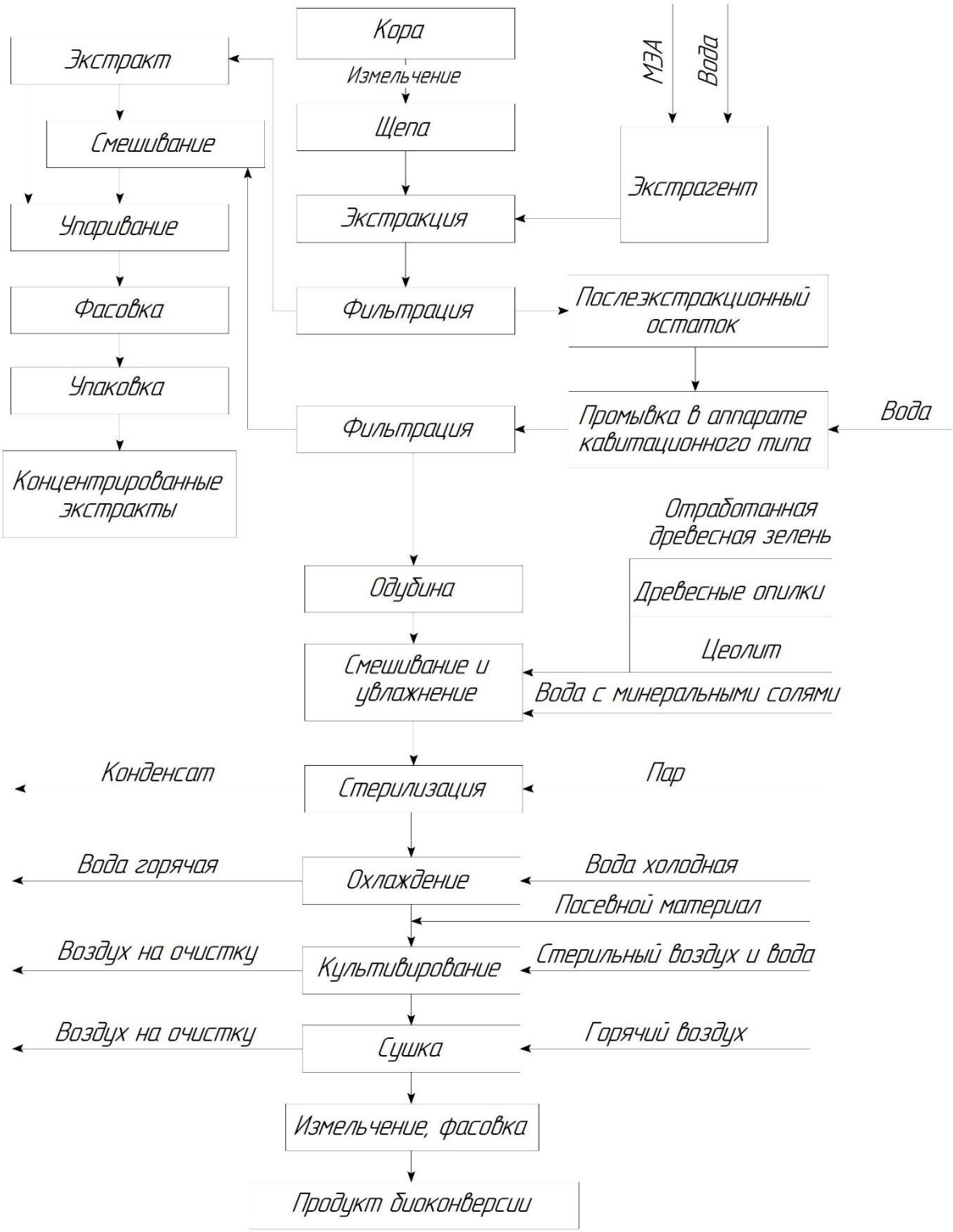
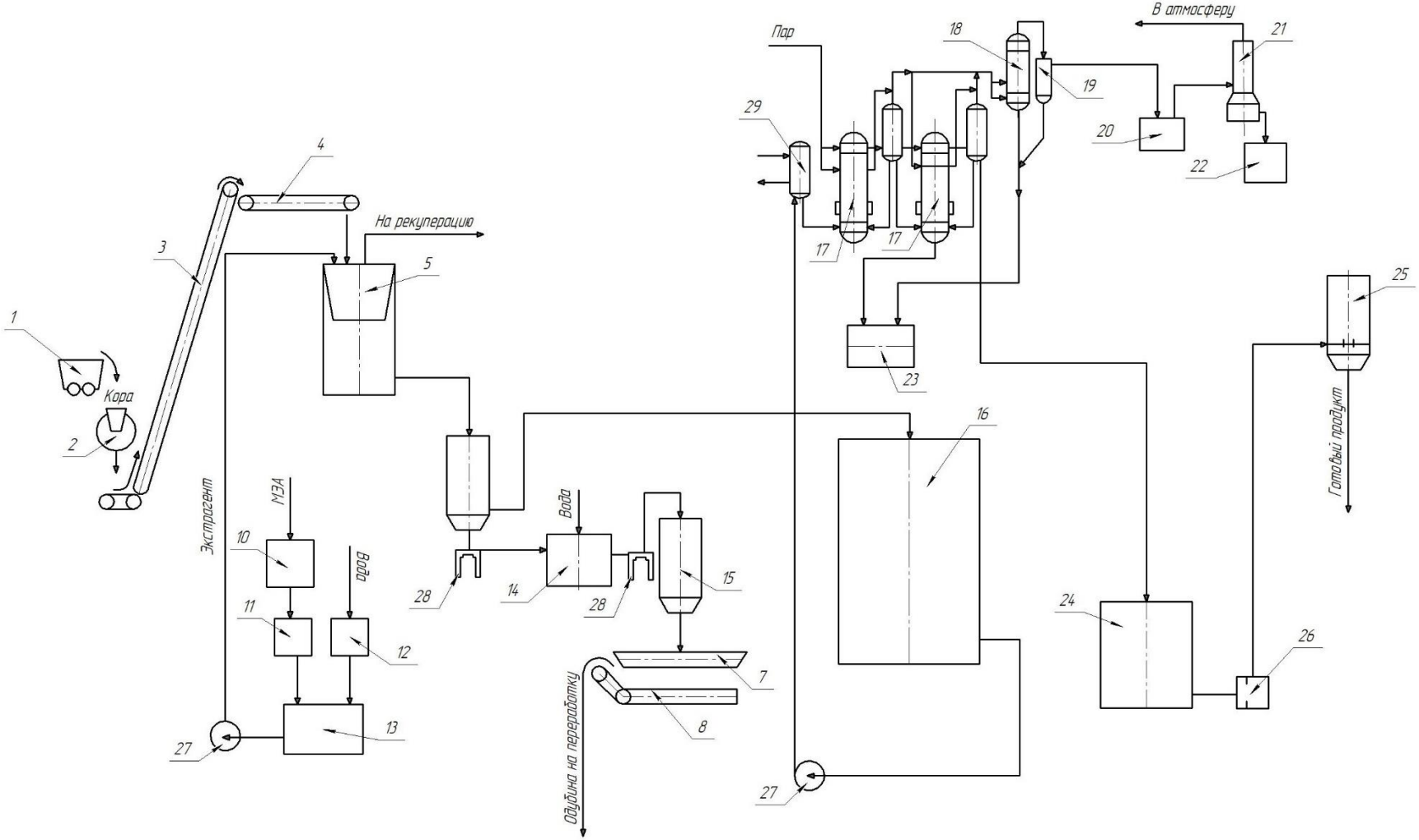


Рисунок 5.1 – Блок-схема комплексной переработки коры хвойных пород



1 – тележка; 2 – рубильная машина – дезинтегратор; 3 – ковшевой элеватор; 4, 8 – транспортер; 5 – экстрактор; 6 – центрифуга; 7 – бункер одубины; 9 – теплообменник; 10 – бак приготовления экстрагента (МЭА); 11,12 – объемный мериник; 13 – бак готового экстрагента, снабженный рубашкой; 14 – промывочный бак кавитационного типа; 15 – центрифуга; 16 – сборник экстракта; 17 – вакуум-выпарная установка; 18 – конденсатор-холодильник; 19 – ловушка; 20 – ресиривер; 21 – скруббер; 22 – сборник; 23 – барометрический конденсатор смешивания; 24 – сборник экстракта; 25 – фасовочная установка; 26, 27 – насос; 28 – компрессор

Рисунок 5.2 – Технологическая схема переработки коры хвойных

На рисунке 5.2 приведена аппаратурно-технологическая схема получения МЭА-экстракта в жидкой форме. Технология предусматривает получение дубильного экстракта с последующим использованием послеэкстракционного остатка для микробиологической переработки.

Воздушно-сухую древесную кору измельчают на дезинтеграторе **(2)** до размера частиц 1-2 мм. С помощью ковшевого элеватора **(3)** щепа поступает на транспортер **(4)**, а затем в экстрактор **(5)**. Вода и моноэтаноламин через объёмные мерники **(11, 12)** поступают в ёмкость для приготовления экстрагента **(13)**, снабженную рубашкой для подогрева. Готовый экстрагент насосом **(27)** подается в экстрактор. В зависимости от вида экстрактора процесс можно осуществлять следующими способами:

- первый способ: процесс экстракции проводят в реакторе, **(5)** снабжённым рубашкой для обогрева и мешалкой (аппарат не приведен на схеме); процесс экстракции идет в течение 5 часов при температуре 90-95 °С. По окончании экстракции суспензия подается на фильтрующую центрифугу **(6)**, где идет разделение, жидкая фракция –экстракт поступает в сборник экстракта **(16)**, а твердый остаток поступает на вторую стадию – промывки горячей водой в аппарат кавитационного типа **(14)**, где в течение получаса идет процесс промывки. После этого водно-корьевая смесь (суспензия) подается на центрифугу, где идет разделение. Жидкая фаза объединяется вместе с экстрактом первой стадии в сборнике **(16),** в которой при необходимости можно проводить сульфитирование экстракта, что предотвращает образование нерастворимых веществ и способствует стабильности его состава;

- второй способ: процесс экстракции веществ в гидродинамическом экстракторе идет при жидкостном модуле 14 и температуре 90 °С, в течение 30 мин. Затем экстракт подается в центрифугу для разделения жидкой и твердой фаз. Жидкая фаза-экстракт направляется в сборную ёмкость, а твердый остаток-одубина выгружается и в отдельной ёмкости промывается водой в течение 30 мин (жидкостный модуль -10). Промывочные воды объединяются в сборной ёмкости с экстрактом первой стадии.

Отфильтрованная твердая часть (одубина) с помощью транспортеров **(7 и 8)** идет на выгрузку для дальнейшей переработки.

Объединенный экстракт с концентрацией сухих веществ не менее 40-45 г/л с помощью насоса **(27)** по трубопроводу подается на вакуум-выпарную установку **(17)**, где происходит его концентрирование в 4 раза. Полученный концентрат сливается в сборник экстракта **(24)** и далее поступает на фасовочную установку **(25)**, где с помощью поршневого дозатора фасуется в канистры, маркируется и направляется на склад готовой продукции.

Пары воды, полученные в процессе концентрирования экстракта, поступают в конденсатор-холодильник **(18)**, где охлаждаются холодной водой и отводятся в барометрический конденсатор смешивания **(23)**. Воздух и неконденсируемые газы отсасываются через ловушку **(19)** в ресивер **(20)**, а затем в скруббер **(21)**, где происходит очистка воздуха перед выбросом в атмосферу.

Дубильный экстракт, полученный из коры хвойных пород, используется в кожевенной и текстильной промышленности. В зависимости от технологии дубления экстракт применяют и как для окуночного, так и для намазного дубления.

Технологический процесс переработки послеэкстракционного остатка микробиологическим способом, включает следующие стадии:

- получение чистой культуры;
- приготовление посевного материала;
- подготовка субстрата (увлажнение и внесение необходимых минеральных солей, стерилизация;
- внесение посевного материала и культивирование;
- сушка субстратной биомассы, измельчение и фасовка продукта.

В качестве биодеструктора могут использоваться базидиальные и микроскопические грибы, в зависимости от получаемого продукта.

Для получения обогащенного субстрата белковыми веществами используют базидильные грибы, в частности *Pleurotus pulmonarius* (Fr) Quel

(штамм PP-3.2).

Субстратом для культивирования является одубина, при необходимости можно внести дополнительные компоненты, такие как: отработанная древесная зелень, древесные опилки, цеолит и другие минеральные компоненты.

Одубина или комбинированный субстрат увлажняют до 70 % водой, куда внесены минеральные соли $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2HPO_4. Увлажненный субстрат направляют на глубокую стерилизацию. По окончании процесса стерилизации субстраты охлаждают и вносят посевной материал. Культивирование проводят в термостатируемых камерах при температуре 25 °С, соблюдая стерильность воздуха и поддержание необходимой влажности; продолжительность культивирования составляет 16-21 сут.

По завершении культивирования полученный продукт высушивают и измельчают, затем фасуют и упаковывают в полиэтиленовые мешки.

Ферментированный продукт, качественные показатели которого приведены в подразделе 4.3 и содержащий не менее 4 % белка, используют в качестве кормовой добавки, в частности при вскармливании молодняка крупнорогатого скота.

5.1 Основные технико-экономические показатели производства

Для определения экономической целесообразности процесса переработки коры хвойных были проведены предварительные технико-экономические расчеты. Расчеты основаны на годовом количестве отходов коры, образующегося на лесоперерабатывающем предприятии и составляет 767 т. Предполагается получение дубильного экстракта – 3500 т; кормового продукта – 404 т.

Планируемая численность персонала составляет 17 человек. Заработная плата сотрудников с учетом страховых взносов (30 %) и затрат на охрану труда и технику безопасности (10 %) оценивается в 17,9 млн руб. Затраты на

приобретение сырья составляют 10 тыс. руб. за тонну. Стоимость технологического оборудования, контрольно-измерительных приборов, инструментов, инвентаря и т.п. составляет 58,4 млн рубл. (с суммой амортизационных отчислений в размере 3,5 млн рубл.).

При расчете себестоимости продукции учитывались расходы на воду, электроэнергию, сырье, заработную плату, тару для фасовки, цеховые, общезаводские и внепроизводственные расходы. В таблице 5.1, представлены расчеты прибыли от реализации продуктов.

Таблица 5.1 – Расчет прибыли от реализации продукции

Продукция	По полной себестоимости			По оптовым ценам		Прибыль, млн руб.
	Кол-во, т	Себестоимость ед. продукции, руб.	Сумма, млн руб.	Цена, руб.	Сумма, млн руб.	
Дубильный экстракт	3500,0	116 885,1	409, 09	125 000	437,50	28,40
Кормовой продукт	404,0	89 876,5	36,31	100 000	40,40	4,09
Итого	3904,0	-	445,40	-	477,90	32,49

Основные технико-экономические показатели при комплексной переработке коры хвойных приведены в таблице 5.2

Таблица 5.2 – Основные технико-экономические показатели

Наименование	Показатель
Полная себестоимость годового выпуска, млн руб.	445,40
Прибыль от реализации продукции, млн руб.	477,90
Чистая прибыль, млн руб.	32,49
Рентабельность, %	36,15
Срок окупаемости, лет	3,14

Проведённые исследования продемонстрировали эффективность комплексной переработки коры хвойных пород с использованием моноэтаноламина для извлечения дубильных веществ и последующей утилизации одубины методом биоконверсии. Комплексный подход использования коры хвойных показал высокую экологическую и экономическую эффективность.

Использование моноэтаноламина позволило извлечь из коры значительное количество дубильных соединений, обладающих высокими техноло-

гическими характеристиками, включая выраженные дубильные и антиоксидантные свойства, что делает их перспективными для применения в кожевенной и текстильной промышленности.

Биотехнологический подход к переработке одубины обеспечил снижение объёмов отходов переработки коры за счёт их ферментативного разложения с последующим получением кормового продукта.

Данная технология имеет высокий потенциал для внедрения в промышленность как экологически безопасный и экономически обоснованный процесс. Она позволяет решать задачи ресурсосбережения, утилизации отходов и создания замкнутых производственных циклов, что соответствует устойчивому развитию современной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и научно обоснованы технологические решения по переработке коры хвойных пород, обеспечивающие эффективное использование отходов окорки древесины в качестве сырья для получения дубильных экстрактов, а полученный послеэкстракционный остаток (одубина) использовать для микробиологической переработки.

1. Анализ компонентного состава отходов окорки хвойных пород, возникающих на деревоперерабатывающих предприятиях, выявил высокое содержание экстрактивных веществ в коре, что делает её пригодной для переработки с использованием водного раствора МЭА.

2. Установлены условия процесса экстракции коры хвойных пород, обеспечивающие максимальный выход экстрактивных веществ и флавоноидов. Показано, что технологический процесс экстракции следует проводить в две стадии: 1 стадия – продолжительность процесса экстракции – 5 ч, гидромодуль – 14, концентрация МЭА – 5 %; 2 стадия – экстракция с использованием горячей воды и аппаратов кавитационного типа, проводимая в течение 20-25 мин.

Характеристика экстрактов, полученных на первой стадии, свидетельствует о высокой эффективности процесса. Для коры сосны выход экстрактивных веществ составляет 55,4±2,3 %, содержание флавоноидов – 36,6±1,1 %, доброкачественность – 66,0±2,5 %. Для коры лиственницы выход экстрактивных веществ равен 53,7±0,1 %, содержание флавоноидов – 31,1±1,5 %, доброкачественность – 63,7±2,1 %.

3. Впервые показано, что дубильный МЭА-экстракт, полученный в жидкой форме, обладает высокой стабильностью при хранении и пригоден для применения в кожевенно-меховом и текстильном производствах. Это, в свою очередь, позволяет исключить из традиционной технологии стадии облагораживания и получения экстракта в твёрдом виде.

4. Методами физико-химического анализа (ИК-, ЯМР-спектроскопия,

ГПХ) в МЭА-экстрактах коры лиственницы и сосны установлено наличие биологически активных соединений, включая полифенолы, флавоноиды, проантоцианидины, углеводы и МЭА-производные, обладающих антиоксидантной, антимикробной и дубящей активностью. На основании данных ЯМР-спектроскопии выявлены сигналы, соответствующие как ароматическим, так и алифатическим компонентам, включая гликозидные и флавоноидные фрагменты. Впервые обнаружены производные моноэтаноламина, образующиеся в процессе экстракции, которые вместе с МЭА способствуют стабилизации экстрактов за счёт ингибирования окислительных процессов. Анализ ГПХ и молекулярно-массового распределения подтвердил, что основная фракция веществ в экстрактах представлена соединениями с молекулярной массой 10^3-10^4 Да, характерными для веществ с выраженной дубящей способностью.

5. Изучен компонентный состав послеэкстракционного остатка, образующегося при производстве дубильного экстракта. Установлено, что его химический состав, характеризующийся сохранением значительного количества полисахаридов, а также остаточного лигнина, позволяет использовать одубину в качестве субстрата для твердофазного культивирования грибов и получения кормового продукта, обогащённого белковыми веществами. Проведены исследования по применению биоконвертированного субстрата, состоящего из одубины и сосновых опилок, в рационе телят молочного периода вскармливания. Установлен прирост живой массы на 12,52 % по сравнению с контрольной группой при сохранении физиологических и биохимических показателей в пределах нормы.

6. Впервые изучены дубильные и красильные свойства растительных экстрактов, полученных с использованием МЭА. Установлена их высокая эффективность при применении в обработке кожевенных и текстильных материалов.

7. Предложена схема переработки коры хвойных пород с использованием МЭА в качестве добавки к экстрагенту, с последующей утилизацией

послеэкстракционного остатка методом биоконверсии. Технико-экономические расчеты подтвердили эффективность комплексной переработки коры хвойных пород по предложенной технологии. Рентабельность производства составляет 36,2 %, а предполагаемый срок окупаемости три года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Global Forest Resources Assessment 2020–Key Findings. – Text : electronic // FAO : [сайт]. – URL: http://www.fao.org/documents/card/en/c/ca8753en (дата обращения: 25.05.2021). DOI: 10.4060/ca8753en.

2. Губернатор Указ от 21 декабря 2018 г. № 332-уг «Об утверждении Лесного плана Красноярского края» / Губернатор. – Текст : электронный // Красноярский край : [сайт]. – URL: https://docs.cntd.ru/document/550303431 (дата обращения: 21.05.2021).

3. Чистова, Н. Г. . Комплексное использование древесины / Н. Г. Чистова, Г. С. Миронов. – Красноярск : СибГТУ, 2011. – 226 с. – Текст : непосредственный.

4. Kain, G. Bark Thermal Insulation Panels: An Explorative Study on the Effects of Bark Species / G. Kain, E. M. Tudor, M. C. Barbu. – Text : direct // Polymers. – 2020. – № 12 (9), 2140. DOI: 10.3390/polym12092140.

5. Analysis of Larch-Bark Capacity for Formaldehyde Removal in Wood Adhesives / E. M. Tudor, M. C. Barbu, A. Petutschnigg [et al.]. – Text : direct // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2020. – № 17 (3), 764. DOI: 10.3390/ijerph17030764.

6. Anderson, A. B. Douglas fir and western hemlock bark extracts as bonding agents for particleboard / A. B. Anderson, A. Wong. – Text : direct // Forest Products Journal. – 1975. – № 25. – P. 45–48.

7. Szmechtyk, T. Phytochemicals from Bark Extracts and Their Applicability in the Synthesis of Thermosetting Polymers: An Overview / T. Szmechtyk, M. Małecka. – Text : direct // Materials. – 2024. – № 17 (9), 2123. DOI: 10.3390/ma17092123.

8. Enhancing Weathering Resistance of Wood by Using Bark Extractives as Natural Photostabilizers in Polyurethane-Acrylate Coating / Y. Peng, Y. Wang,

P. Chen [et al.]. – Text : direct // Progress in Organic Coatings. – 2020. – № 145, 105665.

9. Yalcin, M. Surface Glossiness Properties of Wood Impregnated with Some Plant Extracts / M. Yalcin. – Text : direct // Forestist. – 2018. – № 68 (1). – P. 61-69.

10. Макарычев, С. В. Теплофизические свойства термопластов, изготовленных на основе древесины из отходов лесной промышленности / С. В. Макарычев. – Текст : непосредственный // Вестник Алтайского государственного университета. – 2015. – № 6 (128). – С. 139-142.

11. Cid, C. Pine Bark as a Low-cost and Ecofriendly Material to be Used in Soil and Water Remediation / C. Cid, A. Núñez-Delgado, M. Arias-Estévez. – Text : direct // Waste Management.Opportunities and Challenges for Sustainable Development. – Boca Raton : CRC Press, 2022. – С. 107-122. 107–122. DOI: 10.1201/9780429341106-6.

12. Иванов, И. П. Влияние условий получения углеродных сорбентов из коры пихты на их структуру и сорбционные свойства / И. П. Иванов, Е. В. Веприкова, Н. В. Чесноков. – Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12, № 3. – С. 423-433. – DOI 10.17516/1998-2836-0139.

13. Семенович, А. В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород / А. В. Семенович, С. Р. Лоскутов, Г. В. Пермяков. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 113-118.

14. Modified barks as scavengers for heavy metal ions / J. M. Randall, E. Hautala, C. A. Waiss, J. L. Tschernitz. – Text : direct // Forest Products Journal. – 1976. – № 26. – P. 46-50.

15. Anaerobic digestion of lignocellulosic waste: Environmental impact and economic assessment / Y. Fan, J. Klemeš, S. Perry, C. Lee. – Text : direct // Journal of Environmental Management. – 2019. – № 231. – P. 352-363. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.020.

16. Efficiency of inorganic and organic mulching materials for soil evaporation control / W. Zribi, R. Aragües, E. Medina, J. M. Faci. – Text : direct // Soil and Tillage Research. – 2015. – № 148. – P. 40-45. DOI: 10.1016/j.still.2014.12.003.

17. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород / А. Б. Гаврилов, С. В. Горяинов, А. А. Мариничев [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2018. – № 51. – С. 51-58. DOI: 10.14258/JCPRM.2019024260.

18. Пермякова, Г. В. Экстракция коры хвойных водно-органическими экстрагентами / Г. В. Пермякова, С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 43-46.

19. Polyphenol-Rich Larix decidua Bark Extract with Antimicrobial Activity against Respiratory-Tract Pathogens: A Novel Bioactive Ingredient with Potential Pharma-ceutical and Nutraceutical Applications / M. Faggian, G. Bernabè, S. Ferrari [et al.]. – Text : direct // Antibiotics. – 2021. – № 10, 789. DOI: 10.3390/antibiotics10070789.

20. Бабкин, В. А. Натуральные продукты и их производные, получаемые по технологии замкнутого цикла переработки биомассы лиственницы сибирской / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Л. И. Копылова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2016. – № 1. – С. 121-126.

21. Энтеросорбенты из коры пихты и их лечебно-профилактические свойства при экспериментальном эшерихиозе животных / С. А. Кузнецова, Г. П. Скворцова, А. А. Мороз [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2020. – № 13. – С. 122-132.

22. Стригунова, А. А. Производство модифицированных пеноматериалов с использованием экстрактов коры хвойных пород / А. А. Стригунова, О. Н. Еременко, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2001. – № 4. – С. 65-68.

23. Никанова, Л. А. Использование экстракта коры лиственницы в

кормлении свиней / Л. А. Никанова, Ю. П. Фомичев. – Текст : непосредственный // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2024. – № 1 (49). – С. 131-136. DOI: 10.36871/vet.san.hyg.ecol.202401019.

24. Feed composition comprising bark extract and the use of bark extract. / K. Herranen. – Text : electronic // Google Patents : [сайт]. – URL: https://patents.google.com/patent/WO2011055018A2/en (дата обращения: 12.03.2023).

25. Preparation and Characterization of Antioxidative and UV-Protective Larch Bark Tannin/PVA Composite Membranes / Y. Zhai, J. Wang, H. Wang [et al.]. – Text : direct.// Molecules. – 2018. – № 23, 2073. DOI: 10.3390/molecules23082073.

26. Симонов, М. Н. Окорка древесины / М. Н. Симонов, В. Г. Югов. – Москва : Лесная промышленность, 1972. – 127 с. – Текст : непосредственный.

27. Рязанова, Т. В. Химия и технология коры хвойных пород: Монография / Т. В. Рязанова, С. М. Репях. – Красноярск : КГТА, 1996. – 301 с. – Текст : непосредственный.

28. Johnson, E. A. Forest Fires: Behavior and Ecological Effects / E. A. Johnson, K. Miyanishi. – New York : Academic Press, 2001. – 585 c. – Text : direct. ISBN 0-12-386660-X.

29. The application of tree bark as bio-indicator for the assessment of Cr(VI) in air pollution / K. L. Mandiwana, T. Resane, N. Panichev, P. Ngobeni. – Text : direct // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – № 137. – P. 1241-1245. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.015.

30. Иванова, Н. В. Изучение влияния техногенных факторов на содержание экстрактивных веществ в коре лиственницы / Н. В. Иванова, А. А. Левчук, В. А. Бабкин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2014. – № 1. – С. 113-117.

31. Оболенская, А. В. Химия древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. М. Никитин, В. П. Щеглов. – Москва : Лесная промышленность,

1978. – 367 с. – Текст : непосредственный. ISBN 978-5-458-34022-9.

32. Рязанова, Т. В. Химия древесины / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова, Е. В. Исаева. – Саарбрюккен : LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 428 с. – Текст : непосредственный. ISBN 978-3-8473-7148-9.

33. Пристова, Т. А. Элементный состав Pinus contorta Dougl. и Pinus sylvestris L. в эксперимен-тальных культурах Сыктывкарского лесничества Республики Коми / Т. А. Пристова, А. Л. Федорков. – Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2023. – № 245. — С. 55-70. DOI: 10.21266/2079-4304.2023.245.55-70.

34. Храмченкова, О. М. Высотное распределение зольности и элементного состава корки сосны обыкновенной (Pinus sylvestris L.) / О. М. Храмченкова, Д. Н. Дроздов. – Текст : электронный // Вестник Полесского государственного университета. – 2016. – №. 2 – С. 34-38. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/vysotnoe-raspredelenie-zolnosti-i-elementnogo-sostava-korki-sosny-obyknovennoy-pinus-sylvestris-l.pdf (дата обращения : 15.05.2024).

35. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / В. И. Азаров, А. Б. Бур, А. Б. Оболенская. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургская государственная лесохозяйственная академия (СПбЛТА), 1999. – 628 с. – Текст : непосредственный. ISBN 978-5-8114-1061-3.

36. Рязанова, Т. В. Инновационные технологии в химической переработке древесины / Т. В. Рязанова. – Красноярск : СибГТУ, 2011. – 160 с. – Текст : непосредственный.

37. Рязанова, Т. В. Об интенсификации процесса экстракции коры лиственницы сибирской в дезинтеграторе / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова, Н. Ю. Ким. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2000. – № 1. – С. 95-100.

38. Алашкевич, Ю. Д. Процесс безножевой обработки волокнистой суспензии в установке «струя – преграда» / Ю. Д. Алашкевич, Р. А. Марченко, Н. С. Решетова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сы-

рья. – 2009. – № 2. – С. 157-163.

39. Шарков, В. И. Химия гемицеллюлоз / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина. – Москва : Лесная промышленность, 1972. – 440 с. – Текст : непосредственный.

40. Рязанова, Т. В. Химическая переработка древесины: учебное пособие в 2 ч / Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко, Е. В. Исаева. – Ч. 2. – Красноярск : СибГУ, 2021. – 90 с. – Текст : непосредственный.

41. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древе-сины, корней и коры деревьев хвойных пород Сибири: лиственницы (Larix sibirica L.), сосны (Pinus sylvestris L.), пихты (Abies sibirica L.), ели (Picea obovata L.) и кедра (Pinus sibirica Du Tour.) / Л. А. Остроухова, Т. Е. Федорова, Н. А. Онучина [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2018. – № 4. – С. 185-195.

42. Влияние экстрагента на компонентный состав фенольного комплекса, извлекаемого из коры лиственницы Гмелина / И. И. Гордиенко, Т. Е. Федорова, С. З. Иванова, В. А. Бабкин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 35-38.

43. Патент № 2188031 Российской Федерации. Фитокомплекс, обладающий антиоксидантной активностью, и способ его получения : опубл. 27.08.2022 / Бабкин, В. А., Остроухова Л. А., Иванова Н. В., Малков Ю. А., Иванова С. З., Онучина Н. А. – 6 с. – Текст : непосредственный.

44. Бабкин, В. А. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Н. Н. Трофимова. – Новосибирск : СО РАН, 2011. – 236 с. – Текст : непосредственный.

45. Fedorova, T. E. Spiroflavonoid compounds: Structure and distribution in nature review / T. E. Fedorova, S. Z. Ivanova, V. A. Babkin. – Text : direct // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2010. – № 36. – P. 793-801. DOI: 10.1134/S1068162010070022.

46. Федорова, Т. Е. Спирофлавоноидные соединения: структура и распространение в природе / Т. Е. Федорова, С. З. Иванова, В. А. Бабкин. – Текст

: непосредственный // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 5-13.

47. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина / С. З. Иванова, Т. Е. Федорова, Н. В. Иванова [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2002. – № 4. – С. 1-15.

48. Фенольные соединения флоэмы лиственницы сибирской и даурской / С. З. Иванова, А. Г. Горшков, А. В. Кузьмин [и др.]. – Текст : непосредственный // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2012. – № 38. – С. 769-774.

49. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород / А. Б. Гаврилов, С. И. Горяинов, А. А. Мариничев [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2019. – № 2. – С. 51-58.

50. Анисимова, К. И. Изучение дубильных веществ коры лиственницы даурской и курильской методом хроматографии на бумаге / К. И. Анисимова. – Текст : непосредственный // Растительные ресурсы. – 1965. – № 2. – С. 175-178.

51. Фенольные соединения луба лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина / С. З. Иванова, А. Г. Горшков, А. В. Кузьмин [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 107-112.

52. Fedorova, T. E. Oligolignans in the wood of Picea obovata Ledeb. / T. E. Fedorova, S. V. Fedorov, V. A. Babkin. – Text : direct // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2016. – № 42. – P. 712-715.

53. Федорова, Т. Е. Фенольные соединения корки Picea obovata Ledeb / Т. Е. Федорова, С. В. Федоров, В. А. Бабкин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 89-95.

54. Громова, А. С. Фенольные соединения коры некоторых видов ели, пихты и сосны : специальность 02.00.10 «Биоорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Громова Александра Степановна – Иркутск, 1975. – 160 с. – Текст : непосредственный.

55. Утилизация отходов окорки темнохвойных пород с получением антибактериальных препаратов / И. В. Кротова, Г. С. Гуленкова, Н. А. Осмоловская, Р. Ю. Смирнов. – Текст : непосредственный // SIP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – № 325.

56. Экстрактивные вещества водно-щелочного экстракта коры сосны / Ю. А. Тюлькова, Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко, Т. М. Тарченкова. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальные зоны. – 2013. – № 31. – С. 101-104.

57. Тюлькова, Ю. А. Переработка коры сосны с получением дубильных экстрактов : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Тюлькова Ю.А ; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2013. – 110 с. – Текст : непосредственный.

58. Pan, H. Phenolics from inner bark of Pinus sylvestris / H. Pan, L. N. Lundgren. – Text : direct // Phytochemistry. – 1996. – № 42 (4). – P. 1185-1189.

59. Kashiwada, Y. Studies on Rhubarb (Rhei Rhizoma). VI. Isolation and characterization of stilbenes / Y. Kashiwada, G. Nonaka, I. Nishiora. – Text : direct // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1984. – № 32 (9). – P. 3501-3517.

60. Mild hydroxypropylation of polyflavonoids obtained under pilot-plant scale / D. E. García, C. A. Fuentealba, J. P. Salazar [et al.]. – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2016. – № 87. – P. 350-362.

61. Procyanidins from pine bark: Relationships between structure, composition and antiradical activity / M. Jerez, S. Tourino, J. Sineiro, J. Torres. – Text : direct // Food Chemistry. – 2007. – № 104. – P. 518-527.

62. Исследование мембранотропной активности комплекса фенольных соединений и пектина, выделенного из коры лиственницы / В. А. Бабкин, Н. В. Иванова, Н. Н. Трофимова [и др.]. – Текст : непосредственный // «Химия и медицина» : материалы VIII Всероссийской конференции. – Уфа : Уфимский химический институт, 2010. – С. 113.

63. Дайнеко, И. П. Исследование химического состава коры сосны /

И. П. Дайнеко, И. В. Дайнеко, Л. П. Белов. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19-24.

64. Wise, L. E. Wood Chemistry / L. E. Wise, E. C. Jahn. – New York : Books on Demand, 1952. – 1343 p. – Text : direct. ISBN 978-0-598-94531-0.

65. Arbenz, A. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures / A. Arbenz, L. Avérous. – Text : direct // Green Chemistry. – 2015. – № 17. – P. 2626-2646.

66. The structure and development of polyphenolic parenchyma cells in Norway spruce (Picea abies) bark / T. Krekling, V. R. Franceschi, A. A. Berryman, E. Christiansen. – Text : direct // Flora. – 2000. – № 195. – С. 354-369.

67. Haslam, E. Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited. Chemistry and Pharmacology of Natural Products / E. Haslam. – Cambridge : Cambridge University Press, 1989. – 234 p. – Text : direct.

68. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities / A. K. Das, M. N. Islam, M. O. Faruk [et al.]. – Text : direct // South African Journal of Botany. – 2020. – № 135. – P. 58-70.

69. Ворожцов, Н. Н. Химия природных дубильных веществ / Н. Н. Ворожцов. – Москва : Гизлегпром, 1932. – 116 с. – Текст : непосредственный.

70. Tannin gels and their carbon derivatives: A review / F. L. Braghiroli, G. Amaral-Labat, A,F Boss [et al.]. – Text : direct // Biomolecules. – 2019. – № 9 (10), 587. DOI: 10.3390/biom9100587.

71. Бухарина, И. Л. Особенности содержания танинов в листьях древесных растений в техногенной среде / И. Л. Бухарина, А. М. Кузьмина, П. А. Кузьмин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2015. – № 4. – С. 71-76.

72. Орлова, А. А. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье / А. А. Орлова, М. Н. Повыдыш. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 29-45. DOI: 10.14258/jcprm.2019045459.

73. Salminen, J. P. Chemical ecology of tannins: Recent developments in

tannin chemistry reveal new structures and structure-activity patterns / J. P. Salminen, M. Karonen, J. Sinkkonen. – Text : direct // Chemistry & Biodiversity. – 2011. – № 8 (5). – P. 805-820. DOI: 10.1002/cbdv.201000305.

74. Tannins and their influence on health benefits and threats / M. Kozłowska, A. E. Laudy, J. Przybył [et al.]. – Text : direct // European Journal of Clinical Nutrition. – 2022. – № 76 (3). – P. 453-469. DOI: 10.1038/s41430-021-01048-8.

75. Muhlqvist, M. Collagen-tannin interactions and their implications for leather production / M. Muhlqvist, J. Ovaskainen, J. Raitanen. – Text : direct // Materials Science Forum. – 2020. – № 1017. – P. 223-238.

76. García, A. Role of tannins in antimicrobial activity: Mechanisms of action and potential applications / A. García, M. Monzón, M. L. García-Martín. – Text : direct // Frontiers in Microbiology. – 2019. – № 10. 3105. DOI: 10.3389/fmicb.2019.03105.

77. Pizzi, A. Sulfited tannins for exterior wood adhesives / A. Pizzi. – Text : direct // Colloid and Polymer Science. – 1979. – № 257. – P. 37-40.

78. Meikleham, N. Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. I. 13C-NMR, 29Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism / N. Meikleham, A. Pizzi, A. Stephanou. – Text : direct // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – № 54. – P. 1827-1845.

79. Slabbert, N. Complexation of condensed tannins with metal ions / N. Slabbert. – Plant Polyphenols: Biogenesis, Chemical Properties, and Significance / R.W. Hemingway, P. E. Laks. – Text : direct // New York: Plenum Press. – 1992. – P. 421-436.

80. Metal adsorption of tannin-based rigid foams / G. Tondi, C. W. Oo, A. Pizzi [et al.]. – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2009. – № 29. – P. 336-340.

81. Oo, C. W. Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II) / C. W. Oo, M. J. Kassim, A. Pizzi. – Text : direct // Industrial Crops and Products.

– 2009. – № 30. – P. 152-161.

82. Finch, C. A. Fundamentals of leather manufacturing / C. A. Finch. – Text : direct // Polymer International. – 1995. – № 37. – P. 149-149.

83. Pine bark as a potential source of condensed tannin: Analysis through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray (EDX) / R. Feria-Reyes, S. O. Ramírez-Cruz, F. Ruiz-Aquino [et al.]. – Text : direct // Forests. – 2023. – № 14. 1433. DOI: 10.3390/f1407143373.

84. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities / A. K. Das, M. N. Islam, M. O. Faruk [et al.]. – Text : direct // South African Journal of Botany. – 2020. – № 135. – P. 58-70.

85. Extraction of a novel tanning agent from indigenous plant bark and its application in leather processing / R. K. Das, A. Mizan, F. T. Zohra [et al.]. – Text : direct // Journal of Leather Science and Engineering. – 2022. – № 4. 18.

86. Bacelo, H. Removal of arsenic from water by an iron-loaded resin prepared from Pinus pinaster bark tannins / H. Bacelo, S. C Santos, C. M Botelho. – Text : direct // Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration. – 2020. – № 5. 3.

87. Byrne, C. E. Tara tannins as a green sustainable corrosion inhibitor for aluminum / C. E. Byrne, O. D'Alessandro, C. Deyá. – Text : direct // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2022. – № 31. – P. 2918-2933.

88. Tannin-based deflocculants in high-temperature high-pressure wells: A comprehensive review / M. K. Fokuo, W. N. Aggrey, M. A Rockson [et al.]. – Text : direct // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2021. – № 11. – P. 263-289.

89. Tannin-based bio-adhesives for the wood panel industry as sustainable alternatives to petrochemical resins / A. Arias, S. González-García, G. Feijoo, M. T. Moreira. – Text : direct // Journal of Industrial Ecology. – 2022. – № 26. – P. 627-642.

90. Кричевский, Г. Е. Химическая технология текстильных материалов

/ Г. Е. Кричевский. – Т. 2. – Москва : МГУ, 2013. – 232 с. – Текст : непосредственный.

91. Ковтун, Л. Г. Применение природных красителей для колорирования текстильных материалов / Л. Г. Ковтун, В. Л. Маланкина. – Текст : непосредственный // Текстильная химия. – 2017. – № 1 (16). – С. 69.

92. Блажей, А. Фенольные соединения растительного происхождения / А. Блажей, Л. Шутый. – Москва : Высшая школа, 2014. – 243 с. – Текст : непосредственный.

93. Khan, S. R. Eco-Friendly Valorization and Utilization of Plant Waste as a Source of Tannin for Leather Tanning / S. R. Khan, S. M. Khan, R. U. Khan. – Text : direct // Sustainability. – 2023. – № 15 (5). 3884. DOI:10.3390/su15053884.

94. Дьяченко, В. И. К традиционной технологии выделки кожи у народов Сибири: использование танинов при дублении и окрашивании шкуры / В. И. Дьяченко. – Текст : непосредственный // Кунсткамера. – 2023. – 1 (19). – С. 75-86. DOI: 10.31250/2618-8619-2023-1(19)-75-86.

95. Орлова, Н. З. Производство экстракта лиственницы и его использование для производства кожи / Н. З. Орлова. – Москва : Кожевенная промышленность, Министерство легкой промышленности СССР, 1974. – 21 с. – Текст : непосредственный.

96. Дейнеко, И. Н. Исследование химического состава коры сосны / И. Н. Дейнеко, И. В. Дейнеко, Л. П. Белое. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19-24.

97. Рязанова, Т. В. Химия и технология коры хвойных: монография в 2 частях. Ч.1: Химия и использование коры / Т. В. Рязанова, С. М. Репях. – Красноярск : СибГТУ, 2010. – 180 с. – Текст : непосредственный.

98. Авторское свидетельство № 1089128 А1 СССР, МПК С14С 3/00. : Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы : № 3418385; заявл. 23.12.1981; опубл. 30.04.1984 / Левин Э. Д., Астапкович И. И., Рязанова Т. В., Луференко В. И. – 2 с. – Текст : непосредственный.

99. Оптимизация процесса щелочной экстракции коры лиственницы /

Т. В. Рязанова, М. В. Ток, О. Н. Еременко [и др.]. – Текст : непосредственный // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. – Улан-Удэ : Вост.-Сиб. гос. ун-т технологии и упр., 2010. – С. 118-127.

100. Рязанова, Т. В. Комплексная переработка коры хвойных пород с получением дубильных экс-трактов с заданными свойствами : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Рязанова Татьяна Васильевна ; Красноярская государственная технологическая академия. – Красноярск, 1999. – 498 с. – Текст : непосредственный.

101. Еременко, О. Н. Получение и облагораживание экстрактов из коры хвойных / О. Н. Еременко, П. В. Мишура, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2015. – Т. 33, № 5-6. – С. 291-295

102. Михайлова, Е. И. Облагораживание дубильных экстрактов из коры лиственницы и других хвойных пород методом ультрафильтрации : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Михайлова Елена Иосифовна ; Красноярская государственная технологическая академия. – Красноярск, 1996. – 24 с. – Текст : непосредственный.

103. Ультрафильтрация щелочных экстрактов коры лиственницы сибирской / Н. В. Гончарова, Ток, В. М, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 1998. – № 2. – С. 69-73.

104. Еременко, О. Н. Модификация спирто-щелочного экстракта коры лиственницы сибирской с использованием формальдегида : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Еременко Оксана Николаевна ; Красноярская государственная технологическая академия. – Красноярск, 1996. – 24 с.

– Текст : непосредственный.

105. Гончарова, Н. В. Облагораживание методом ультрафильтрации растительных экстрактов и отработанных таннидсодержащих растворов : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гончарова Наталья Викторовна ; Красноярская государственная технологическая академия. – Красноярск, 1998. – 164 с. – Текст : непосредственный.

106. Барановский, С. В. Интенсификация процесса экстракции коры лиственницы сибирской : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Барановский Сергей Викторович ; Красноярский государственный технологический университет. – Красноярск, 2005. – 127 с. – Текст : непосредственный.

107. Гончарова, Н. В. Получение дубильных экстрактов из коры сосны – отходов предприятий лесоперерабатывающего комплекса (ЛПК) / Н. В. Гончарова, А. О. Григорьев, К. С. Майнагашев. – Текст : непосредственный // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: матери-алы XVII Междунар. науч.-практ. конф. – Улан-Удэ : Вост.-Сиб. гос. ун-т технологии и упр., 2022. – С. 149-157.

108. Патент № 2783872 C1 Российская Федерация, МПК A61K 36/15, A61K 129/00, B01D 11/02. Способ комплексной переработки коры сосны : № 2021137697; заявл. 08.09.2021; опубл. 21.11.2022 / Ионин В. А., Казаченко А. С., Барышников С. В. и др. ; заявитель ФГБНУ ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН». – 8 с. – Текст : непосредственный.

109. Чуйко, Г. В. Влияние моноэтаноламина на делигнификацию древесины / Г. В. Чуйко, Э. И. Чупка, В. М. Никитин – Текст : непосредственный // Химия и использование лигнина. – 1974. – С. 289–293.

110. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation / D. J. G. P. Van Osch, . J. B. M. Kollau, A. van den Bruinhorst [[et

al.]. – Text : direct // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – № 19 (4). – P. 2636–2665. doi:10.1039/c6cp07499e.

111. Experimental solubility of carbon dioxide in monoethanolamine, or diethanolamine or N-methyldiethanolamine (30 wt%) dissolved in deep eutectic solvent (choline chloride and ethylene glycol solution) / M.-R. Mahi, I. Mokbel, L. Negadi [et al.]. – Text : direct // Journal of Molecular Liquids. – 2019, 111062. doi:10.1016/j.molliq.2019.111062.

112. Пермякова, Г. В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моноэтаноламина / Г. В. Пермякова, С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 37-40.

113. Петрунина, Е. А. Физико-химические свойства коры основных лесообразующих пород Сибири - Larix sibirica L. и Pinus sylvestris L : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Петрунина Елена Александровна. – Красноярск, 2022. – 153 с. – Текст : непосредственный.

114. Экстракция коры хвойных растений моноэтаноламином / О. Н. Еременко, Т. В. Рязанова, С. Р. Лоскутов, Е. И. Дубко. – Текст : непосредственный // Решетнёвские чтения: материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнёва, 2017. – С. 132-133.

115. Ябров, В. И. Экстракция коры хвойных моноэтаноламином / В. И. Ябров, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. ст. всерос. науч.-практич. конф. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнёва, 2017. – С. 207–209.

116. Изучение антимикробных свойств экстрактивных веществ хвойных / Сенашова, А. В, Пермякова [и др.]. – Текст : непосредственный // Сибирский Лесной Журнал. – 2019. – № 3. – С. 71-77.

117. Совершенствование производства дубильных экстрактов из коры хвойных с использованием щелочных экстрагентов / О. Н. Еременко, П. В. Мишура, Т. В. Рязанова, М. В. Ток. – Текст : непосредственный // Вест-

ник КрасГАУ. – 2015. – № 2(101). – С. 90-95.

118. Ким, Н. Ю. Безотходная переработка одубины коры хвойных пород : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ким Наталья Юрьевна ; Красноярский государственный технологический университет. – Красноярск, 2001. – 24 с. – Текст : непосредственный.

119. Лунева, Т. А. Трансформация коры древесных пород грибом рода Trihoderma и получение биопрепарата : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Лунева Татьяна Анатольевна ; Красноярский государственный технологический университет. – Красноярск, 2008. – 22 с. – Текст : непосредственный.

120. Влияние грибов рода Trichoderma на углеводный комплекс коры лиственницы сибирской / Т. А. Лунева, Н. Ю. Ким, Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология. – 2006. – № 49 (6). – С. 88-90.

121. Попенгейм, Д. В. Проэкстрагированная кора лиственницы сибирской – потенциальное сырье для получения углеродных сорбентов / Д. В. Попенгейм, Ю. Я. Симкин. – Текст : непосредственный // Лесной журнал. – 2022. – № 2. – С. 45-48.

122. Techno-economic analysis of tannin and briquette co-production from bark waste: a case study quantifying symbiosis benefits in biorefinery / S. Wijeyekoon, I. Suckling, M. Fahmy [et al.]. – Text : direct // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2021. – № 15 (5). – P. 1332-1344. DOI: 10.1002/bbb.2246.

123. Extraction of cones, branches, needles and bark from Norway spruce (Picea abies) by supercritical carbon dioxide and soxhlet extractions techniques / N. Bukhanko, T. Attard, M. Arshadi [et al.]. – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2020. – № 145, 112096. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.11 2096.

124. Shirmohammadli, Y. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review / Y. Shirmohammadli, D. Efhamisisi, A. Pizzi. – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2018. – № 126. – P. 316-322. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.034.

125. Cascade processing of softwood bark with hot water extraction, pyrolysis and anaerobic digestion / S. Rasi, P. Kilpeläinen, K. Rasa [et al.]. – Text : direct // Bioresource technology. – 2019. – № 292, 121893.

126. Vázquez, P. D. Chemical-biotechnological processing of pine bark / P. D. Vázquez, Yusty,M Lage, Liñares,J Parajó. – Text : direct // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2007. – № 54 (1). – P. 63-74.

127. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом / А. В. Вураско, А. К. Жвирблите, А. Р. Галимова, Б. Н. Дрикер. – Екатеринбург : Уральский государственный лесотехнический университет, 2008. – 24 с. – Текст : непосредственный.

128. Демиденко, Н. Ю. Получение целлюлозных материалов из растительных биополимеров / Н. Ю. Демиденко, О. Н. Еременко, В. В. Тарнопольская. – Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. – 2022. – № 4-2. – С. 19-23. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003.

129. Полютов, А. А. Технология целлюлозы. Экологически чистое производство. Монография / А. А. Полютов, Р. З. Пен, А. В. Бывшев. – Красноярск : ООО Красноярский писатель, 2012. – 294 с. – Текст : непосредственный.

130. Мухин, В. А. Дереворазрушающие грибы − современная Экологическая Парадигма / В. А. Мухин. – Текст : непосредственный // Биоразнообразие и экология грибов и грибоподобных организмов Северной Евразии : Всерос. конф. с междунар. участием. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2015. – С. 170-173.

131. Дереворазрушающие свойства сибирских штаммов Fomitopsis pinicola (sw.) P. KARST / Ю. А. Литовка, И. Н. Павлов, Т. В. Рязанова, А. В. Газизулина [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного

сырья. – 2018. – № 1. – С. 193-199.

132. Gilbertson, R. L. Wood-rotting fungi of North America / R. L. Gilbertson. – Text : direct // Mycologia. – 1980. – № 72 (1). – P. 1-54.

133. Миколиз древесины, его продукты и их использование. I. Экологические аспекты микологического разрушения древесины / Г. Н. Кононов, А. Н. Веревкин, Ю. В. Сердюкова, В. Д. Зайцев. – Текст : непосредственный // Лесной вестник. – 2020. – № 24 (2). – С. 81-87. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-2-81-87.

134. Миколиз древесины, его продукты и их использование. VI. «Белая гниль» древесины как волокнистый полуфабрикат и химическое сырье / Г. Н. Кононов, В. А. Липаткин, В. А. Петухов, М. В. Федорова. – Текст : непосредственный // Лесной вестник. – 2024. – № 28 (4). – С. 118-129. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-4-118-129.

135. Миколиз древесины, его продукты и их использование. V. «Бурая гниль» древесины как природный композит и источник полупродуктов / Г. А. Кононов, А. Н. Веревкин, Ю. В. Сердюкова [и др.]. – Текст : непосредственный // Лесной вестник. – 2022. – № 26 (4). – С. 92-102.

136. Ферментативная активность ксилотрофных базидиомицетов при твердофазном культивировании / Д. Ю. Ильин, Г.В. Ильина, Ю. С. Лыков, М. И. Морозова. – Текст : непосредственный // Нива Поволжья : Пензенский государственный аграрный университет. – Пенза, 2012. – С. 26-31.

137. Hatakka, A. Biodegradation of lignin / A. Hatakka – Text : direct // Lignin, Humic Substances and Coal. Wiley-VCH, Germany, 2001. – P. 129-180.

138. Hartig, R. Die Zersetzungsercheiungen des Holzes der Nadelholbaume und der Eiche in forstlicher botanischer und chemischer Richtund / R. Hartig. – Berlin, 1978. – 211 p. – Text : direct.

139. Дереворазрушающие свойства арктических штаммов Porodaedalea niemelaei M. Fischer и Trichoderma atroviride Bissett / Ю. А. Литовка, И. Н. Павлов, Т. В. Рязанова [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2017. – № 1. – С. 145-150. – DOI

10.14258/jcprm.2017011577.

140. Литовка, Ю. А. Скрининг сибирских штаммов грибов рода Trichoderma - продуцентов биофунгицидов на растительных субстратах / Ю. А. Литовка. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2018. – Т. 36, № 6. – С. 574-580.

141. Махова, Е. Г. Культивирование грибов рода Trichoderma на лигноуглеводных субстратах и получение биопрепарата : специальность 03.00.23 «Биотехнология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Махова Елена Геннадьевна ; Красноярский государственный технологический университет. – Красноярск, 2003. – 21 с. – Текст : непосредственный.

142. Возможность создания новых лекарственных препаратов на основе базидиальных грибов / А. С. Тренин, Н. Ю. Кац, Е. А. Цвигун [и др.]. – Текст : непосредственный // Биотехнология и качество жизни : Междунар. науч.-прак. конф. (18-20 марта 2014 года). – Москва, 2014. – С. 146-147.

143. Горшина, Е. С. «Трамелан» – отечественная биологически активная добавка на основе сухой биомассы лекарственного базидиомицета Trametes pubescens (Schumach.) Pilat и другие препараты грибов рода Trametes / Е. С. Горшина. – Текст : непосредственный // Успехи медицинской микологии. – 2005. – № 5. – С. 262-266.

144. Биотехнологический потенциал сибирских штаммов базидиальных грибов – продуцентов ферментов лигноцеллюлазного действия / Литовка Ю.А. [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2020. – No 4. – С. 371383. – DOI: 10.14258/jcprm.2020048396.

145. Патент № 2649129 C2 Российская Федерация, МПК A61K 38/16, A61K 36/06, A61P 35/00. Применение иммунорегуляторного белка ганодерма (RLZ-8) в получении лекарственного средства для лечения меланомы : № 2016109085 : заявл. 13.06.2014 : опубл. 29.03.2018 / С. Чжан, Ф. Сунь, Ч. Лян. – Текст : непосредственный.

146. Капышева, У. Н. Сравнительный анализ биологической ценности

мицелия и плодового тела гриба-базидиомицета Ganoderma lucidum / У. Н. Капышева, Ш. К. Бахтиярова. – Текст : непосредственный // Онкология - XXI век : материалы XXI Междунар. науч. конф. – Тбилиси, Грузия: «Книжный формат», 2017. – С. 115-118.

147. Ganoderma lucidum polysaccharides: immunomodulation and potential anti-tumor activities / Z. Xu [et al.]. – Text : direct // American Journal of Chinese Medicine. – 2011. – Vol. 39(1). – P. 15–27.

148. Соломко, Э. Ф. Анализ кинетики роста мицелия высшего базидиального гриба вешенки обыкновенной в глубинной культуре / Э. Ф. Соломко, И. П. Сиренко, О. А. Федоров. – Текст : непосредственный // Производство высших съедобных грибов в СССР. – Киев : Наукова думка, 1985. – С. 124-126.

149. Тарнопольская, В. В. Перспективы использования базидиальных грибов для получения кормовых продуктов / В. В. Тарнопольская, Е. В. Алаудинова, П. В. Миронов. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2016. – № 37 (5-6). – С. 338-341. – ISSN: 1993-0135.

150. Dhaliwal, R. P. S. Regulation of lignocellulotic enzyme system in Pleurotus ostreatus / R. P. S. Dhaliwal, H. S. Garcha, P. K. Khanna. – Text : direct // Indian J. Microbiol. – 1991. – № 31 (2). – P. 181-184.

151. Singh, M. P. Biodegradation of lignocellulosic waste through cultivation of Pleurotus sajor-caju / M. P. Singh. – Text : direct // In Science and Cultivation of Edible Fungi of the 15-19 May 2000. – Netherlands, 2020. – P. 517-521.

152. Fungal treated lignocellulosic biomass as ruminant feed ingredient: A review / S. J. A. Van Kuijk, A. S. M. Sonnenberg, J. J. P. Baars, W. H. Hendriks [et al.] // Biotechnol. Adv. – 2015. – № 33 (1). – P. 191-202. – URL: https://doi.org/ 10.1016/j.biotechadv.2014.10.014 (accessed on 15.11.2020). – Text : electronic.

153. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки / В. Н. Ермолин, М. А. Баяндин, С. Н. Казицин, А. В. Намятов. – Текст : непосредственный //

Лесной журнал. – 2019. – № 5. – С. 148–157.

154. Исследование физико-химических свойств древесной массы, активированной гидродинамическим способом / Н. Ю. Демиденко, М. А. Баяндин, А. В. Намятов, В. Н. Ермолин. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2023. – № 3. – С. 337-344.

155. Патент № 2088107 C1 Российская Федерация. Способ получения растительно-белкового корма из коры хвойных пород : № 95104446/13 : заявл. 24.03.1995; опубл. 27.08.1997 / Вольф В. В., Трапезников А. В., Булаткина Г. Н. – 6 с. – Текст : непосредственный.

156. Патент № 2092073 C1 Российская Федерация. Способ получения белкового корма из древесных отходов : № 95104447/13; заявл. 24.03.1995; опубл. 10.10.1997 / Вольф В. В., Трапезников А. В., Булаткина Г. Н. – 5 с. – Текст : непосредственный.

157. Технология микробиологической переработки растительного сырья культурами Pleurotus с получением кормовых продуктов / В. В. Тарнопольская, Т. В. Рязанова, Н. Ю. Демиденко, О. Н. Еременко. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 405-414. – DOI 10.14258/jcprm.2020048445.

158. Дворнина, А. А. Базидиальные съедобные грибы в искусственной культуре / А. А. Дворнина. – Кишинев : Штиица, 1990. – 109 с. – Текст : непосредственный.

159. Кудря, А. М. Биоконверсия растительных отходов при промышленном производстве грибов рода Pleurotus : специальность 03.00.23 «Биотехнология» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Кудря Алексей Михайлович ; Кубанский государственный аграрный университет. – Краснодар, 2007. – 155 с. – Текст : непосредственный.

160. Конверсия коры хвойных грибами Pleurotus pulmonaris / Е. В. Исаева, А. И. Харченко, О. О. Мамаева, Л. М. Сербина. – Текст : непосредственный.// Решетневские чтения : материалы XXVII Междунар. науч.-практ. конф. – Красноярск: Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Ре-

шетнева, 2023. – С. 808-810.

161. Мельникова, Е. А. Комплексная переработка коры сосны / Е. А. Мельникова, О. Н. Еременко, Т. В. Рязанова – Текст : непосредственный.// Инновации в химико-лесном комплексе: тенденции и перспективы развития : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Красноярск: ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева», 2017. – С. 156-160.

162. Рязанова, Т. В. Химия древесины : монография / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова, Е. В. Исаева // Saarbrucken. Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2012. – 428 с. – Текст : непосредственный.

163. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion / Р. З. Пен. – Красноярск : СибГТУ , 2014. – 292 с. – Текст : непосредственный.

164. Корулькин, Д. Ю. Природные флавоноиды : монография / Д. Ю. Корулькин; Ж. А. Абилов, Р. А. Музычкина, Г. А. Толстиков. – Новосибирск : Академическое издательство «Гео», 2007. – 232 с. – Текст : непосредственный.

165. Singleton, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents / V. L. Singleton, J. A. Rossi. – Am. J. Enol. Vitic. 1965. – 16 p. – direct text.

166. Pandey, A. New developments in solid-state fermentation: I-bioprocess and products / A. Pandey, C. R. Soccol, D. Mitchell // Process Biochemistry. – 2000. –Vol. 35. – P. 1153–1169. – direct text.

167. Бухало, А. С. Высшие съедобные базидиомицеты в поверхностной и глубинной культуре / А. С. Бухало. – Киев : Наукова думка, 1983. – 144 с. – Текст : непосредственный.

168. ГОСТ 13496.4-93. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье Методы определения содержания азота и сырого протеина = Fodder, mixed fodder and animal feed raw stuff. Methods of nitrogen and crude protein determination : межгосударственный стандарт Российской Федерации : введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской

Федерации с 01.01.95 / разработан Госстандартом России. Москва : СТАНДАРТИНФОРМ, 2011. – с. 17 – Текст : непосредственный.

169. Гидродинамически активированные опилки сосны обыкновенной Pinus sylvestris L. – субстрат для культивирования штамма Gl4-16A Ganoderma lucidum / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Ю. А. Литовка [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 15, № 1. – С. 90-101. – DOI 10.17516/1998-2836-0274.

170. ГОСТ 32078-2013. Межгосударственный стандарт. Шкурки меховые и овчины выделанные. Метод определения температуры сваривания. – Москва : Стандаринформ, 2015. – 6 с. – Текст : непосредственный.

171.ГОСТ 4661-76. Межгосударственный стандарт. Овчина меховая выделанная = Dressed fur sheepskin. Specifications. – Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 2002 – 11 с. – Текст : непосредственный.

172. ГОСТ 33267-2015. Межгосударственный стандарт. Шкурки меховые и овчины выделанные. Методы механических испытаний = Dressed fur and sheepskins. Mechanical test methods– Москва : Стандаринформ, 2016. – 12 с. – Текст : непосредственный.

173. ГОСТ 26129-84. Государственный стандарт союза ССР. Шкурки меховые и овчина шубная выделанные. Методы определения массовой доли несвязанных жировых веществ = Dressed fur skins and wool-skin. Methods of determination of unbound fat content – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. – 10 с. – Текст : непосредственный.

174. ГОСТ 22829-77. Межгосударственный стандарт. Шкурки меховые и овчина шубная выделанные. Метод определения pH водной вытяжки = Fur skins and fur-coat dressed sheepskin. Method of determination of pH of agueous extraction– Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 2001. – 4 с. – Текст : непосредственный.

175. ГОСТ 938.1-67. Межгосударственный стандарт. Кожа. Метод определения содержания влаги = Leather. Method of determination of moisture content. – Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 2003. – 3 с. –

Текст : непосредственный.

176. ГОСТ 17631-72. Межгосударственный стандарт. Шкурки меховые и овчина шубная выделанные. Метод определения массовой доли золы в кожевой ткани = Dressed fur skins and coat sheepskins. Method for determination of ash mass percentage in skin tissue. – Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 1999. – 4 с. – Текст : непосредственный.

177. ГОСТ 32076-2013. Кожа. Метод определения устойчивости окраски кож к сухому и мокрому трению. – Москва : Стандаринформ, 2015. – 6 с. – Текст : непосредственный.

178. Fedorov, V. S. Bark of siberian conifers: Composition, use, and processing to extract tannin / V. S. Fedorov, T. V. Ryazanova– Text : direct // Forests. – 2021. – Vol. 12. – No. 8. – DOI 10.3390/f12081043.

179. Zule, J. Distribution of Mineral Substances in Different Wood Tissues of European Larch (Larix decidua Mill.) / J. Zule, J. Dolenc– Text : direct // Drvna Industrija. – 2012. – Vol. 63 .

180. Miranda, I. Chemical characterization of barks from Picea abies and Pinus sylvestris after fractioning into different particle sizes / I. Miranda, J. Gominho, I. Mirra, H. Pereira // Industrial Crops and Products. – 2012. – pp. 395-400. URL : https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2011.10.035. (дата обращения 27.09.2023).

181. Федоров, В. С. Кора хвойных пород. Химический состав и направления использования / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербург. гос. лесотехн. ун-т им. С. М. Кирова, 2023. – С. 493-496.

182. Федоров, В. С. Влияние гидромодуля моноэтаноламина на выход экстрактивных веществ коры лиственницы / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова. – Текст : непосредственный // Решетневские чтения : материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева», 2021. – С. 146-147.

183. Влияние концентрации моноэтаноламина на выход экстрактивных веществ / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Р. А. Марченко, О. О. Мамаева. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева», 2022. – С. 352-354.

184. Федоров, В. С. Влияние продолжительности процесса экстракции на выход экстрактивных веществ / В. С. Федоров, О. Н. Еременко. – Текст : непосредственный // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева», 2022. – С. 254-256.

185. Fedorov, V. S. Optimization of the extraction process of Pinus sylvestris L. pine bark with monoethanolamine / V. S. Fedorov, T. V. Ryazanova // E3s web of conferences : VIII International Conference on Advanced Agritechnologies, Environmental Engineering and Sustainable Development (AGRITECH-VIII 2023), Krasnoyarsk. – Vol. 390. – EDP Sciences: EDP Sciences, 2023. – P. 05038. – DOI 10.1051/e3sconf/202339005038. – direct text.

186. Комплексная переработка коры лиственницы сибирской с использованием моноэтаноламина. Сообщение 1. Получение и использование дубильного экстракта / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, О. О. Мамаева [и др.]. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 2. – С. 80-87. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-2-80-87.

187. Михайлов, Н. А. Химия дубящих веществ и процессов дубления / Н. А. Михайлов. – М.: Гизлегпром, 1953. – 794 с. 26. – Текст : непосредственный.

188. Исследование химического состава и физических свойств отработанных дубильных соков в зависимости от способа дубления и состава дубителей / А. Г. Михновский, Л. Н. Романкевич, Г. М. Зубрицкая, О. В. Нестерук. – Текст : непосредственный.// Совершенствование технологий кожевенно-обувного пр-ва, направленное на экономное использование трудовых и

материальных ресурсов (Сб. науч. трудов ЦНИИКП) – 1989. – С.48-53.

189. Химия кожевенного и мехового производства / под ред. М. В. Чернова. – М.: Гизлегпром, 1957. – 456 с. – Текст : непосредственный.

190. Якадин, А. И. Растительные дубильные материалы / А. И. Якадин, Б. А. Егоров. – М. : Ростехиздат, 1968. – 252 с. – Текст : непосредственный.

191. Мацнев, А. И. Очистка флокуляцией таннидсодержагцих сточных вод кожевенных заводов / А. И. Мацнев, Е. К. Белозерова, Л. А. Саблий – Текст : непосредственный // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – №3. – С. 260-262.

192. Оценка стабильности фенольных соединений и флавоноидов в лекарственных растениях в процессе их хранения / З. А. Темердашев, Н. А. Фролова, Т. Г. Цюпко, Д. А. Чупрынина. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 193-198.

193. Scalbert, A. Antimicrobial properties of tannins / A. Scalbert – Text : direct // Phytochemistry. – 1991. – Vol. 30, № 12. – P. 3875–3883.

194. Sun, R. Characterization of lignins from wheat straw by chemical and spectroscopic methods / R. Sun, J. Tomkinson [et al.]. – Text : direct // Polymer Degradation and Stability. – 1999. – Vol. 63. – P. 195-200.

195. Chupin, L. Characterisation of maritime pine (Pinus pinaster) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC / L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier-El Bouhtoury, A. Pizzi, B. Charrier. – – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2013. – Vol. 49. – P. 897-903. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.06.045.

196. Чуйко, Г. В. Изменение лигнина в процессе варки с моноэтаноламином / Г. В. Чуйко, Э. И. Чупка, В. М. Никитин. – Л. : Химия и технология целлюлозы, 1974. – Текст : непосредственный.

197. Кожевников, А. Ю. Влияние этанола на функционализацию лигнина в процессе щелочной делигнификации древесины : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандида-

та химических наук / Кожевников Александр Юрьевич ; Архангельский государственный технический университет. – Архангельск, 2007. – 121 с. – Текст : непосредственный.

198. Кожевников, А. Ю. Вопросы структурной организации лигнина и перспективы его переработки / А. Ю. Кожевников, С. Л. Шестаков, Ю. А. Сыпалова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2023. – № 2. – С. 5-26.

199. Extractives in bark of different conifer species growing in Pakistan / S. Willför, M. Ali, M. Karonen [et al.]. – Text : direct // Holzforschung. – 2009. – № 63 (5). – P. 551-558. https://doi.org/10.1515/HF.2009.095.

200. Hernes, P. J. Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level 1 1Associate editor: C. Arnosti / P. J. Hernes, J. I. Hedges. – Text : direct // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – № 68 (6). – P. 1293-1307. doi:10.1016/j.indcrop.2018.10.034.

201. Bogun, B. Molecular weight characterisation of Pinus Radiata condensed tannins / B. Bogun, M. Harris, M. Mucalo, K. Torr – Text : electronic // New Zealand Institute of Chemistry Conference. – 2006. – 152 p. URL : http://waikato.researchgateway.ac.nz (дата обращения : 20.03.2025).

202. Arbenz, A. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures / A. Arbenz, L. Avérous. – Text : direct // Green Chemistry. – 2015. – № 17 (5). – P. 2626–2646. doi:10.1039/c5gc00282f.

203. Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin / F. L. Braghiroli, V. Fierro, M. T. Izquierdo [et al.]. – Text : direct // Carbon. – 2012. – № 50 (15). – P. 5411-5420. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.027.

204. Reaction of condensed tannins with ammonia / F. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi [et al.]. – Text : direct // Industrial Crops and Products. – 2013. – № 44. – P. 330-335. doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.024.

205. Hashida, K. Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment / K. Hashida, R. Makino, S. Ohara. – Text : direct // Holzforschung. – 2009. – № 63 (3). – P. 319-326.

206. Фаткуллин, Р.И. Теоретические аспекты взаимодействия растительных полифенолов с макромолекулами в функциональных пищевых системах / Р.И. Фаткуллин, И.Ю. Потороко, И.В. Калинина. – Текст : непосредственный // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2021. – Т. 9, № 1. – С. 82–90. DOI: 10.14529/food210109.

207. Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B. H. Stuart. – Great Britain : John Wiley & Sons, 2004. – 208 p. – Text : direct.

208. Characterization and acid-catalysed depolymerization of condensed tannins derived from larch bark. RSC Advances / A. Zhang, J. Li, S. Zhang [et al.]. – Text : direct // RSC Adv. – 2017. – № 7. – P. 35135-35146.

209. Characterization of bark, needles and cones from silver fir (Abies alba Mill.) / E. Butnaru, D. Pamfil, E. Stoleru, M. Brebu. – Text : direct // SSRN. – 2022. https://doi.org/10.2139/ssrn.4002863.

210. Трифлариксинол - новый спирофлавоноид из коры лиственницы / С. З. Иванова, Т. Е. Федорова, Н. В. Иванова [и др.]. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С. 37-40.

211. Patyra, A. LC-DAD–ESI-MS/MS and NMR Analysis of Conifer Wood Specialized Metabo-lites / A. Patyra, M. K. Dudek, A. K. Kiss. – Text : direct // Cells. – 2022. – № 11, 3332. DOI: 10.3390/cells11203332.

212. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes / B. N. Kuznetsov, I. G. Sudakova, A. I. Chudina [et al.]. – Text : direct // Biomass Conv. Bioref. – 2024. – № 14. – P. 2341-2355.

213. Влияние вида экстрагента на эффективность культивирования Ganoderma lucidum на послеэкстракционном остатке коры сосны обыкновенной Pinus sylvestris L / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Е. А. Литвинова, О. О. Мамаева. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения : сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева», 2022. – С. 349-351.

214. Комплексная переработка коры лиственницы сибирской с исполь-

зованием моноэтаноламина. Сообщение 2. микробиологическая переработка одубины / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, О. О. Мамаева [и др.]. – Текст : непосредственный // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 3. – С. 82-89. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-3-82-89.

215. Влияние предварительной обработки на компонентный состав коры хвойных пород / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, О. О. Мамаева [и др.]. – Текст : непосредственный // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды : сб. материалов IX Всерос. конф. – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т им. И. Н. Ульянова, 2022. – С. 34-35.

216. Метод термического анализа. Методические указания к лабораторной работе. – Казань: Метод. указания / Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: З.З. Хайруллина. Казань, 2020. – 26 с. – Текст : непосредственный.

217. Лоскутов, С. Р. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина. – Текст : непосредственный // Сибирский лесной журнал. – 2015. – № 6. – С. 17-30. – DOI 10.15372/SJFS20150602.

218. Arora, D. S. Ligninolytic fungal enzymes and their applications in bioremediation / D. S. Arora, R. K. Sharma. – Text : direct // Environmental Reviews. – 2010. – № 18 (1). – P. 136-149.

219. Elisashvili, V. Physiological regulation of laccase and manganese peroxidase production by white-rot basidiomycetes / V. Elisashvili, E. Kachlishvili. – Text : direct // Journal of Biotechnology. – 2009. – № 144 (1). – P. 37-42.

220. Sánchez, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi / C. Sánchez. – Text : direct // Biotechnology Advances. – 2009. – № 27 (2). – P. 185-194.

221. Рязанова, Т. В. Использование коры и опилок сосны обыкновенной в качестве субстрата для получения кормового продукта / Т. В. Рязанова, В. С. Федоров, О. Н. Еременко. – Текст : непосредственный // Химия и технология растительных веществ : тез. докл. XII Всерос. науч. конф. – Киров: Ин-т химии ФГБУН ФИЦ «Коми науч. центр УрО РАН», 2022. – С. 163.

222. Федоров, В. С. Биоконверсия отходов окорки хвойных пород под воздействием Pleurotus pulmonarius / В. С. Федоров, О. О. Мамаева. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф. – Томск: Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2023. – С. 257-258.

223. Федоров, В. С. Комплексная переработка коры сосны обыкновенной с использованием моноэтаноламина / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова – Текст : непосредственный // Научное творчество молодежи - лесному комплексу России : материалы XIX Всерос. (нац.) науч.-техн. конф. – Екатеринбург: ФГБОУ ВО "Урал. гос. лесотехн. ун-т", 2023. – С. 893-897.

224. Эффективность использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной / В. П. Короткий, Ю. Н. Прытков, А. А. Кистина [и др.]. – Текст : непосредственный // Зоотехния. – 2024. – № 3. – С. 20-23. – DOI 10.25708/ZT.2024.62.27.006.

225. Elisashvili, V. Submerged cultivation of medicinal mushrooms: Bioprocesses and products (review) / V. Elisashvili. – Text : direct // International Journal of Medicinal Mushrooms. – 2012. – № 14 (3). – P. 211-239. https://doi.org/10.1615/IntJMedMushr.v14.i3.10

226. Fungal biodegradation of lignocellulosic waste and its prospects for bioethanol production: A review / R. Singh, S. Tiwari, M. Srivastava [et al.]. – Text : direct // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – № 135, 110138. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110138

227. Baldrian, P. Degradation of cellulose by basidiomycetous fungi / P. Baldrian, V. Valášková. – Text : direct // FEMS Microbiology Reviews. – 2008. – № 32 (3). – P. 501-521. https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00106.x

228. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных. Справочное пособие / Под ред. А. П. Калашникова, В. И. Фисинина, В. В. Щеглова, Н. И. Клейменова. – 3-е издание переработанное и дополненное. – Москва : Россельхозакадемия, 2003. – 456 с. – Текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Матрица планирования эксперимента и результаты ее реализации приведены в таблице А.1, где параметры оптимизации являются средними величинами двух параллельных опытов.

Таблица А.1 – План и результаты факторного эксперимента по оптимизации экстракции коры лиственницы сибирской

№ опыта	X_1, %	X_2, жидкостный модуль	Выход экстрактивных веществ, % а. с. с			Содержание флавоноидов, % а. с. э.*		
			Y_1	Y'_1	$Y_{ср}$	Y_2	Y'_2	$Y_{ср}$
1	0,50	14	22,91	18,81	20,85	1,05	0,24	0,65
2	0,50	10	13,85	14,88	14,37	0,36	0,62	0,49
3	0,50	6	10,38	12,01	11,20	0,31	0,24	0,27
4	2,75	14	36,57	32,12	34,36	13,88	10,30	12,10
5	2,75	10	27,94	29,37	28,63	9,16	5,52	7,34
6	2,75	6	24,49	24,06	24,28	2,37	2,22	2,29
7	5,00	14	33,99	40,44	37,22	17,24	18,02	17,63
8	5,00	10	38,37	34,97	36,68	15,17	10,81	12,99
9	5,00	6	31,86	33,32	32,61	8,96	10,17	9,56
* – в пересчете на рутин								

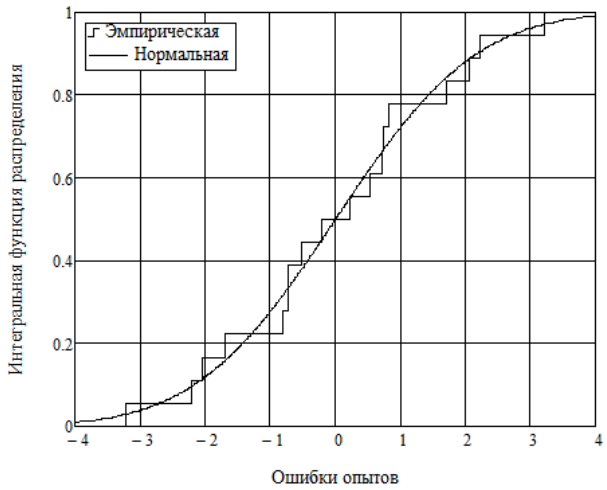


Рисунок А.1 – Интегральная функция распределения ошибок опытов по показателю Y_1

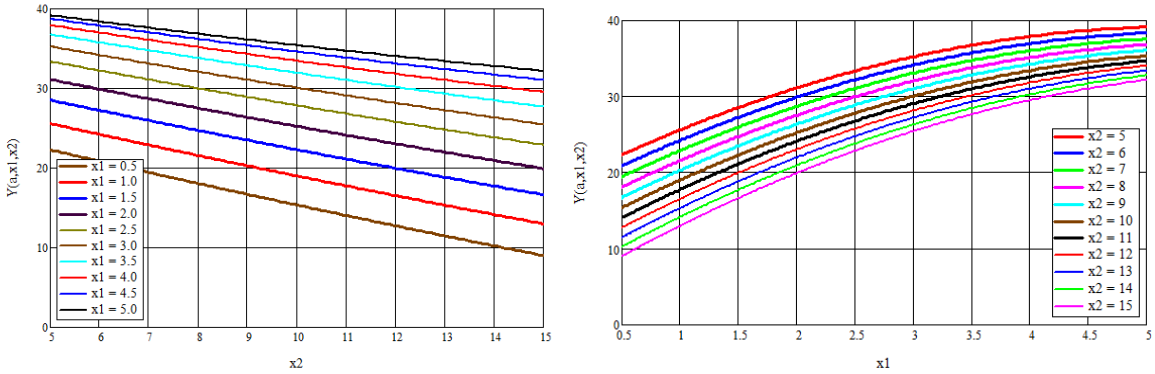


Рисунок А.2 – Зависимость выхода экстрактивных веществ от концентрации (слева) и жидкостного модуля (справа)

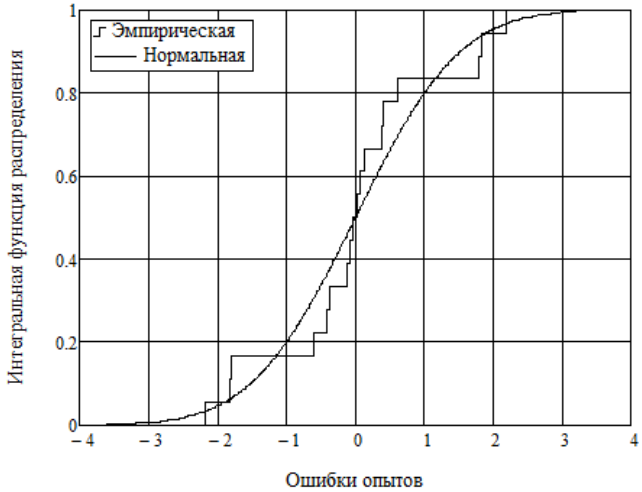


Рисунок А.3 – Интегральная функция распределения ошибок опытов Y_2

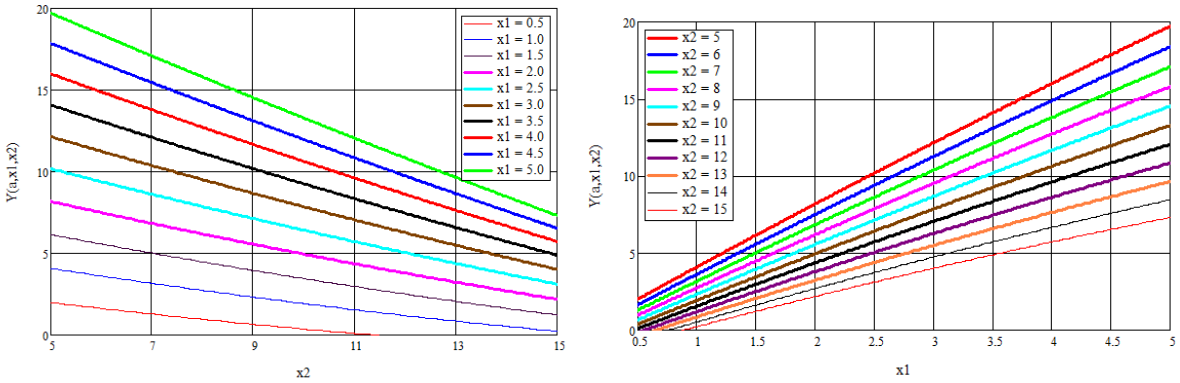


Рисунок А.4 – Зависимость содержания флавоноидов в экстракте от концентрации (слева) и жидкостного модуля (справа)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рисунок Б.1 – Дифференциальная кривая распределения молекулярных масс моноэтаноламинового экстракта коры лиственницы

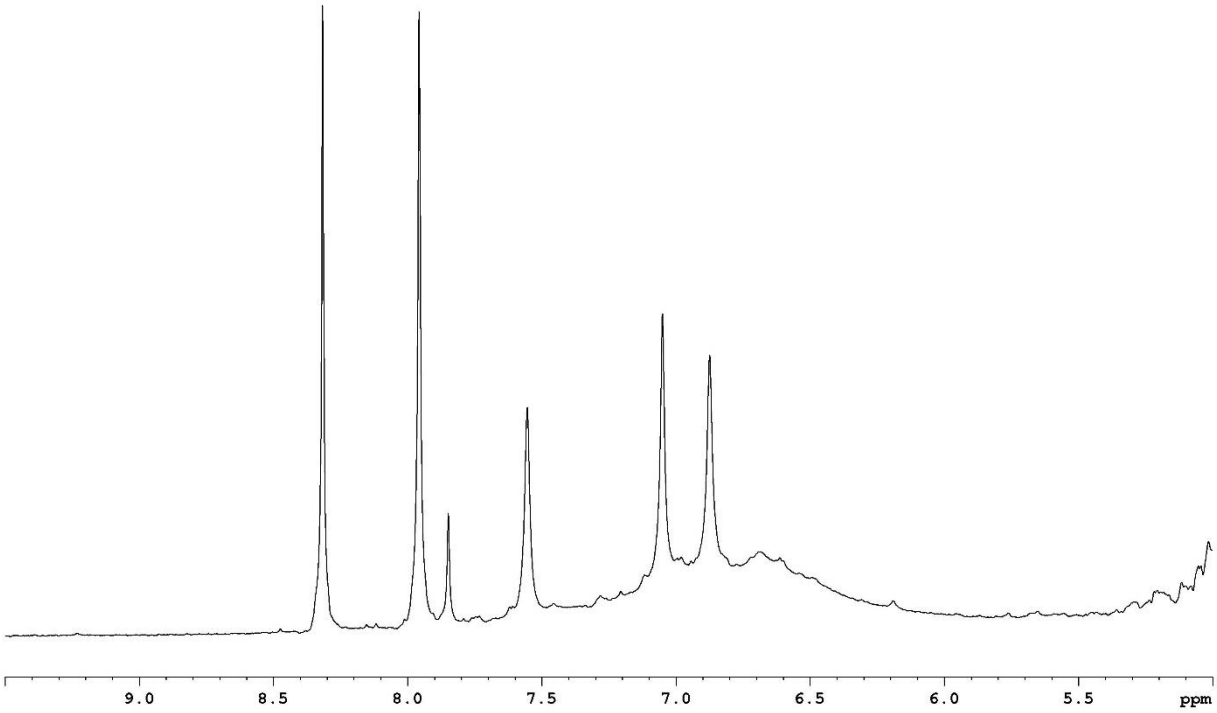


Рисунок Б.2 – Спектр ЯМР ^{1}H (600 МГц, 25°C) экстракта сосны (диапазон резонансов протонов в составе альдегидных групп (7,5-8,5 м.д.) и ароматических структур (6,0-7,5 м.д.))

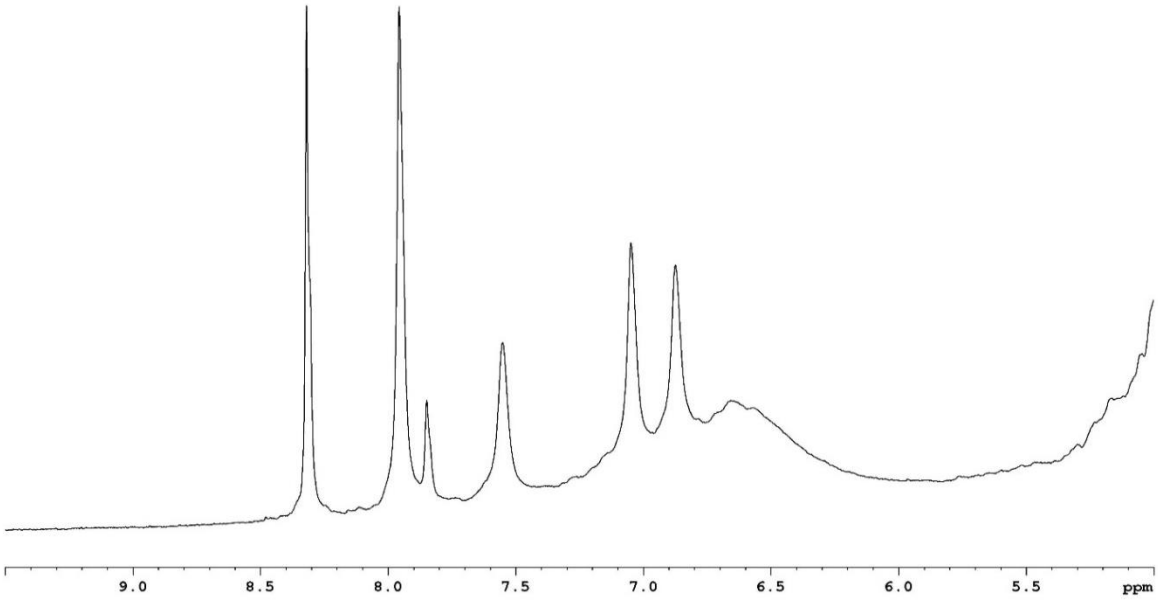


Рисунок Б.3– Спектр ЯМР ^{1}H (600 МГц, 25°C) экстракта лиственницы (диапазон резонансов протонов в составе альдегидных групп (7,5-8,5 м.д.) и ароматических структур (6,0-7,5 м.д.))

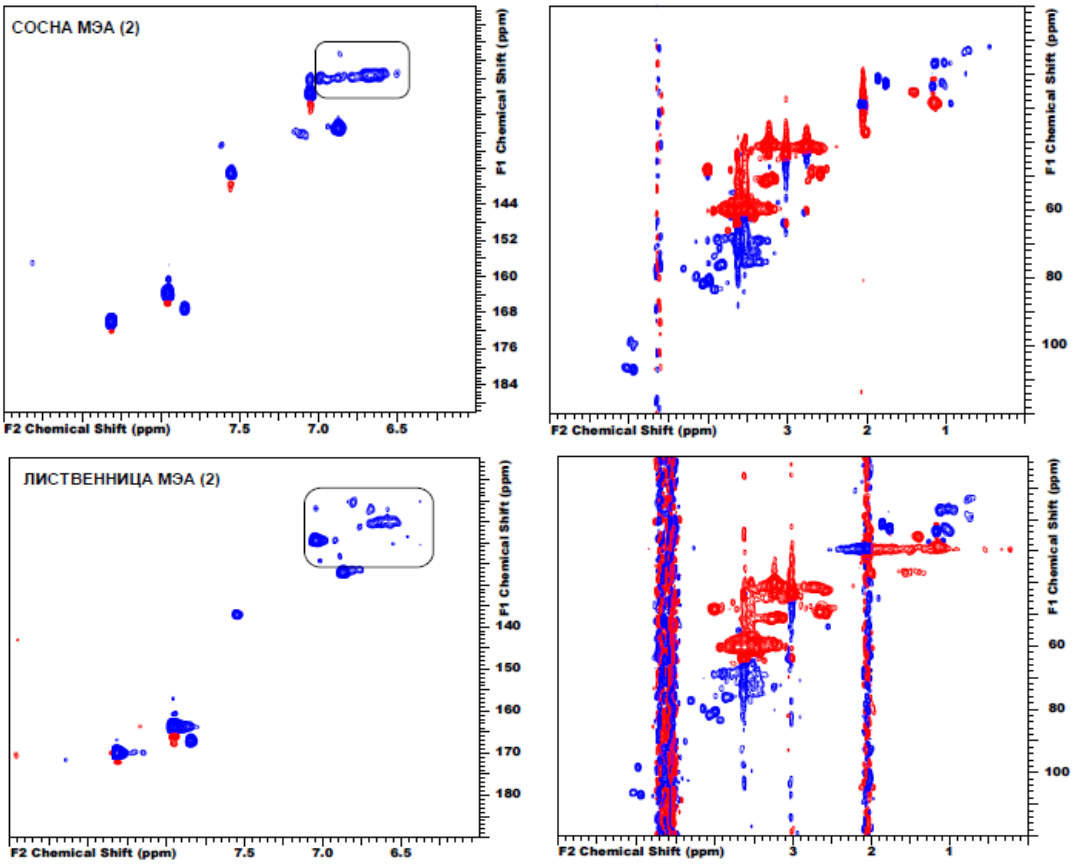


Рисунок Б.4 – Сравнение ароматической (слева) и алифатической (справа) области ^{1}H-^{13}C HSQC спектров образцов экстрактов коры хвойных

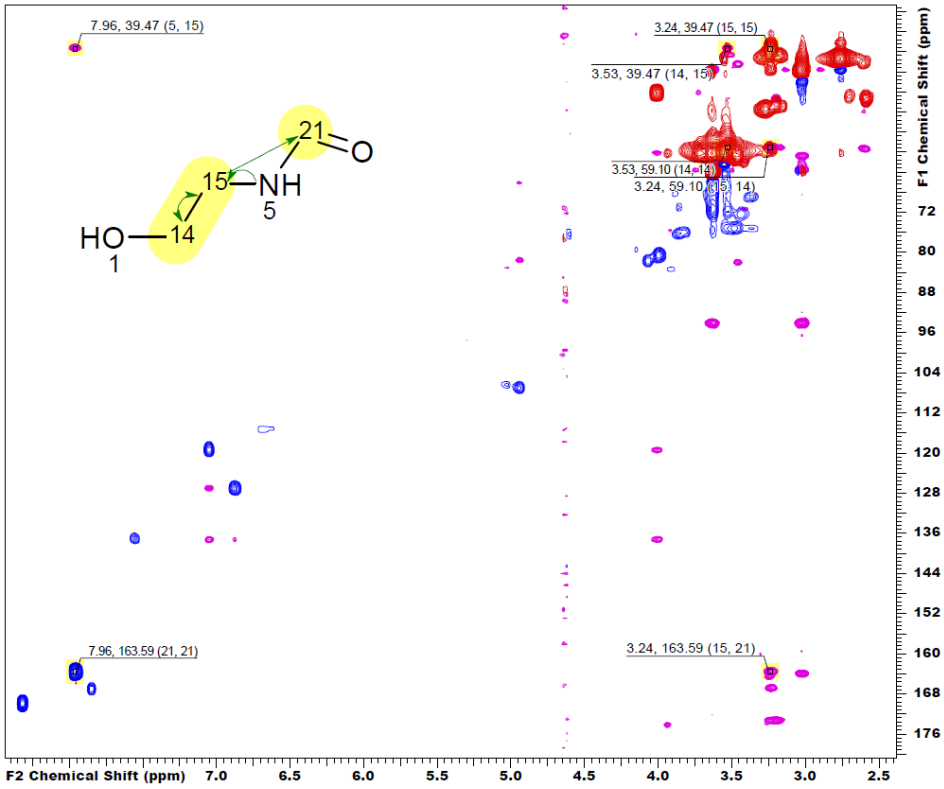


Рисунок Б.5 – Сопоставление ^{1}H-^{13}C HSQC и HMBC спектров образца и структурная формула фрагмента предполагаемого соединения

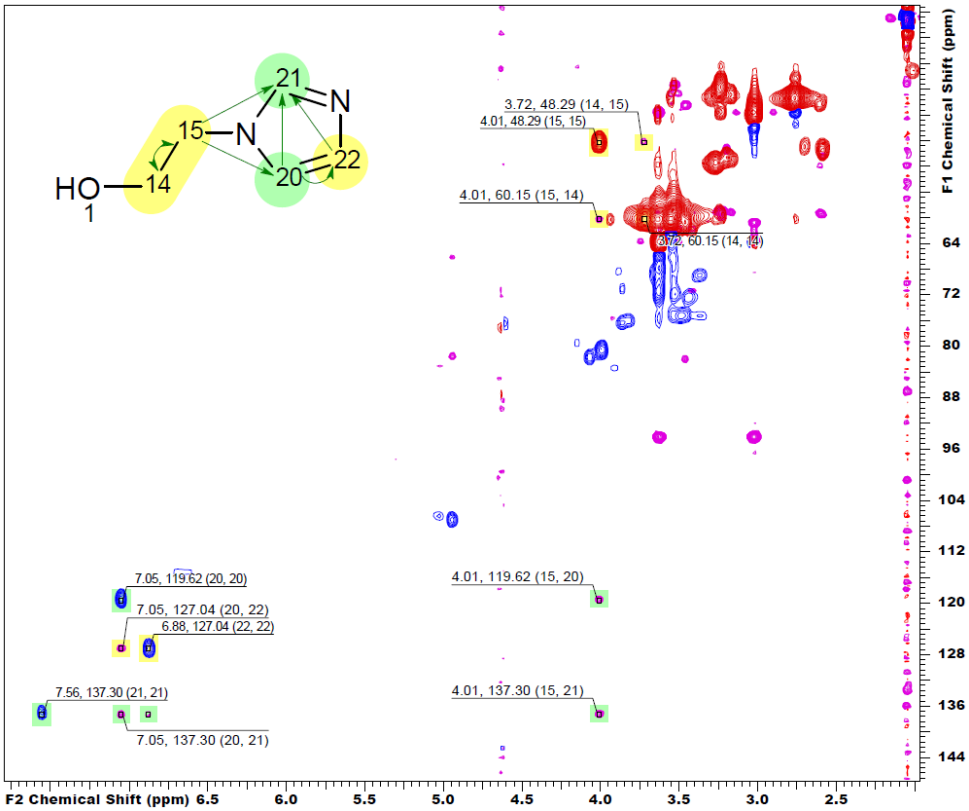


Рисунок Б.6 – Сопоставление ^{1}H-^{13}C HSQC и HMBC спектров образца и структурная формула фрагмента предполагаемого соединения

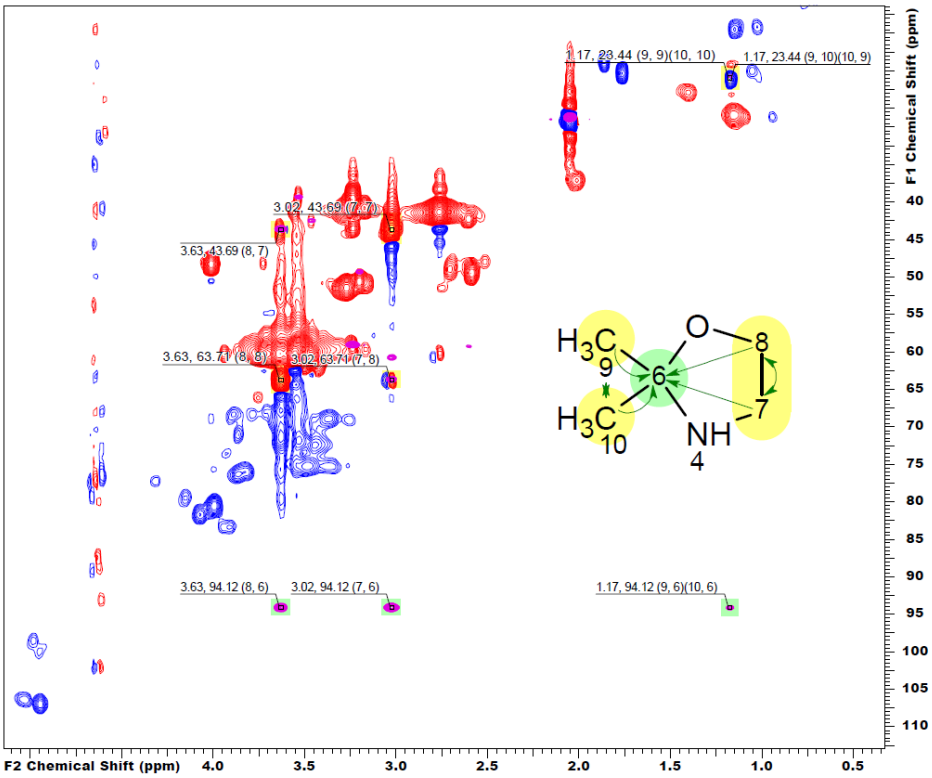


Рисунок Б.7 – Сопоставление ^{1}H-^{13}C HSQC и HMBC спектров образца и структурная формула фрагмента предполагаемого соединения

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В качестве субстрата для ферментации штамма *Ganoderma lucidum* Gl4-16A использовали послеэкстракционный остаток, полученный после извлечения дубильных веществ. Для повышения питательной ценности среды в субстрат дополнительно вводили косубстраты: отработанную древесную зелень сосны после отгонки эфирного масла (ДЗ) в количестве 10 % – как источник легкодоступных соединений (водорастворимых белков, аминокислот, углеводов), и цеолит Сахаптинского месторождения (Ц) в количестве 5 % – в качестве структурообразующего компонента, содержащего микро- и макроэлементы. Кавитационная обработка одубины и введение дополнительных компонентов (косубстрата) позволило сократить продолжительность культивирования по сравнению с исходной одубиной, о чем свидетельствует кинетика роста мицелия *Ganoderma lucidum*, приведенная на рисунке В.1 [169, 186, 213-215]. Полное зарастание субстрата мицелием происходит на 11 сут, на 13 сутки наступает стационарная фаза роста.

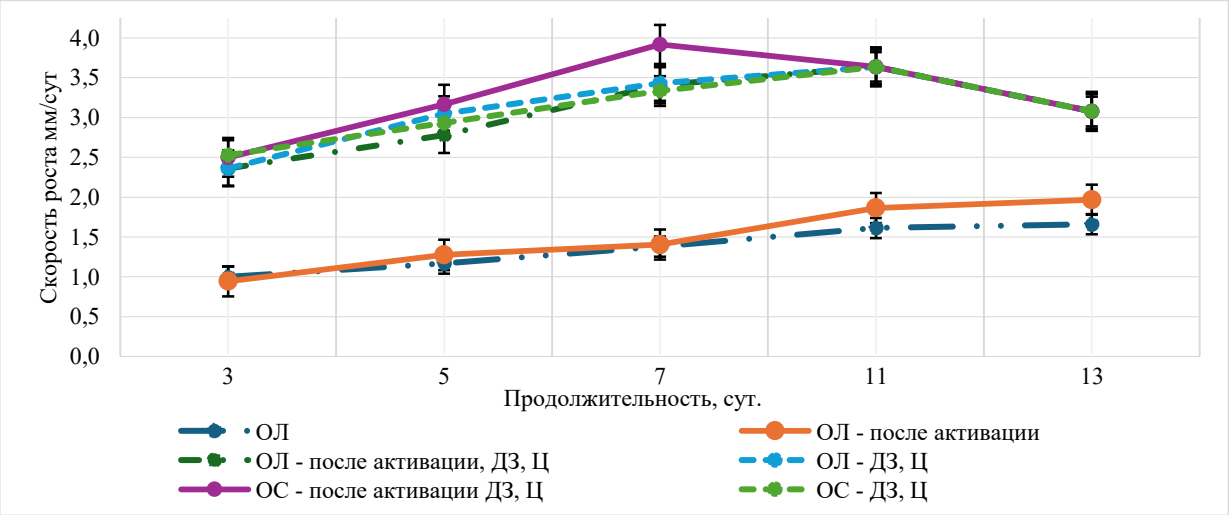


Рисунок В.1 – Кинетика роста штамма Gl4-16A *Ganoderma lucidum* на одубине лиственницы и сосны

Радиальная скорость роста штамма Gl4-16A *Ganoderma lucidum* на исследуемых субстратах в зависимости от его подготовки изменяется по-

разному. Сравнивая ростовые параметры гриба на субстрате, подверженном гидродинамической активации видно, что наибольшему эффекту подвержен субстрат с одубиной коры сосны. Градус помола в результате кавитационного воздействия для данного вида субстрата составлял 85° ШР.

Биоконверсия такого субстрата происходила более эффективно, чем исходной одубины, о чем свидетельствуют данные о радиальной скорости роста. Наименьший эффект гидродинамической активации наблюдался на одубине лиственницы, градус помола – 65° ШР. Радиальная скорость роста гриба существенно не изменялась по сравнению с ростом на исходной одубине.

Морфология грибов представлена на рисунке В.2

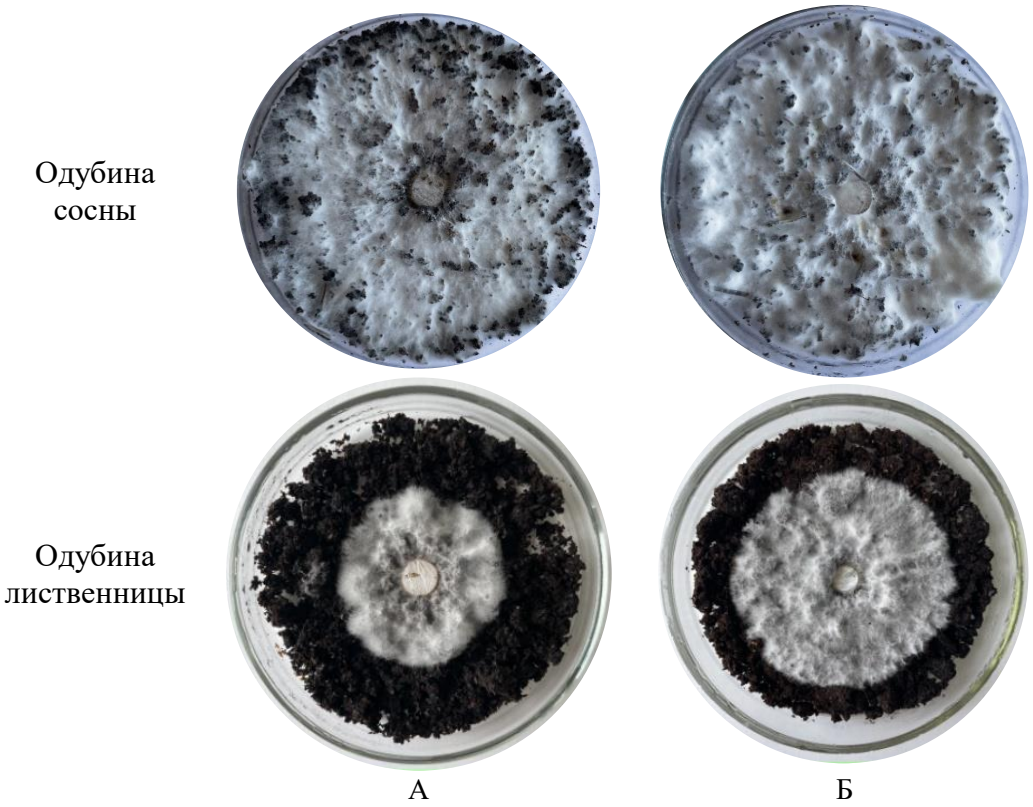


Рисунок В.2 – Морфология колоний грибов Gl4-16A *Ganoderma lucidum* субстрат без обработки (А); субстрат после активации (Б)

Изучение компонентного состава лигноцеллюлозных субстратов, подвергнутых биотрансформации штаммом Gl4-16A *Ganoderma lucidum*, на примере лиственницы выявило значительные изменения их состава в зависи-

мости от условий предварительной обработки субстрата. Особенно выраженные различия наблюдались при использовании гидродинамической активации. Результаты исследования компонентного состава приведены в таблице В.3

Таблица В.3 – Компонентный состав субстрата на основе коры лиственницы сибирской после биоконверсии грибом *Ganoderma lucidum* штамм Gl4-16A

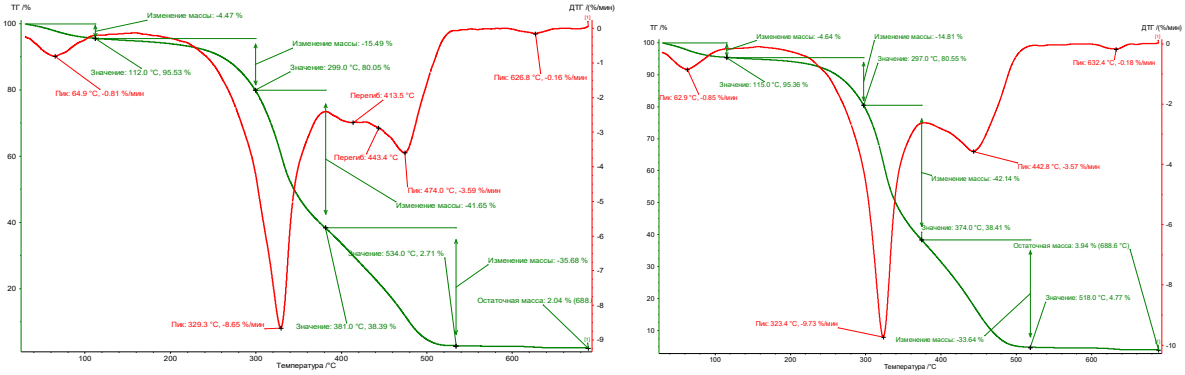
Наименование компонента	Субстрат без обработки	Субстрат после активации
Минеральные вещества	4,3	5,2
Вещества, экстрагируемые горячей водой	3,1	3,7
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	5,3	4,1
Легкогидролизуемые полисахариды	10,1	8,1
Трудногидролизуемые полисахариды	32,2	19,7
Негидролизуемые вещества	36,2	55,2

В результате гидродинамической активации и биоконверсии субстрата количество веществ, экстрагируемых горячей водой, незначительно увеличилось (с 3,1 % до 3,7 %), что может свидетельствовать о частичном расщеплении сложных органических соединений и высвобождении водорастворимых компонентов. В то же время содержание веществ, экстрагируемых этиловым спиртом, уменьшилось с 5,3 % до 4,1 %, по-видимому, из-за метаболической активности гриба, приводящей к разрушению или трансформации низкомолекулярных экстрактивных веществ.

Существенные изменения наблюдаются в содержании углеводов. Количество легкогидролизуемых полисахаридов уменьшается с 10,0 % до 8,1 %, что может указывать на расщепление сложных углеводов до более доступных форм. Содержание трудногидролизуемых полисахаридов значительно снизилось – с 32,2 % до 19,7 %, что свидетельствует о ферментативном разложении структурных полисахаридов, таких как целлюлоза и гемицеллюлозы. Кроме того, уменьшение трудногидролизуемых полисахаридов за счёт механического и кавитационного воздействия, которое приводит к разрушению межмолекулярных связей, что облегчает его ферментативную деградацию грибом. Снижение содержания полисахаридов в лигноуглеводном ком-

плексе естественно приводит к увеличению в нем содержания негидролизуемого остатка с 36,2 % до 55,2 %.

Таким образом, предварительная гидродинамическая активация субстрата повышает эффективность биоконверсии за счёт увеличения доступности углеводных фракций для грибных ферментов. Это достигается за счёт значительного увеличения удельной поверхности сырья, которая возрастает почти в 2,5 раза по сравнению с исходным материалом [167, 217]. Данный процесс представляет собой перспективный метод подготовки лигноцеллюлозного сырья к микробиологической переработке [155], способствуя более глубокой трансформации биополимеров и увеличению выхода целевых продуктов биоконверсии.



слева – исходный субстрат ОЛ+40; справа – биоконвертированный субстрата ОЛ+40

Рисунок В.3 – Результаты термогравиметрия образцов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Утверждаю:
Директор ООО МИП «ЭКОМ»
к.т. н. Советкин Н.В.

Акт
о проведении полупроизводственных испытаний дубильных и красильных свойств растительных экстрактов, полученных на основе растворителей различной природы

Мы нижеподписавшиеся представители кафедры «Химическая технология древесины и биотехнология» Сибирского государственного университета науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева г. Красноярск в лице д.т.н. Рязановой Т.В., д.т.н. Исаевой Е.В., к.т.н. Мамаевой О.О. и аспиранта Федорова В.С., представителей кафедры «Технология кожи, меха. Водные ресурсы и товароведение» Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления в лице к.т.н. Гончаровой Н.В., и представителей малого инновационного предприятия ООО «МИП «ЭКОМ» в лице директора к.т.н. Советкина Н.В. и мастера сырейно-красильного участка Дыликова Б.Д. составили данный акт о проведении полупроизводственных испытаний технологических свойств растительных экстрактов.

Испытания проводились в два этапа.

I этап – проверка дубящих свойств растительных экстрактов

Экстракты для проведения процесса дубления получили по приведенной ниже технологии.

В качестве сырья использовали кору сосны, лиственницы и тополя. Экстракцию проводили двумя способами. Первый способ: измельченную воздушно-сухую кору с размером частиц от 0,5-1 мм подвергали экстракции 1 % NaOH при температуре 90 °С, жидкостный модуль (ЖМ) 9, продолжительность процесса – 35 мин. Полученную реакционную смесь отделяли методом фильтрования через хлопчатобумажную ткань. По второму способу в качестве экстрагента использовали водный раствор моноэтаноламина (МЭА) с концентрацией 5 %, продолжительность процесса составляло 5 часов при температуре кипения, ЖМ=14. Основные характеристики полученных экстрактов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Качественные характеристики растительных экстрактов

Вид экстракта	pH	Выход ЭВ, % а.с.с.	Содержание флавоноидов, % а.с.с.	Доброкачественность, в пересчете на содержание флавоноидов, %
Щелочной экстракт сосны 2021 г[1]	9,5	41,2	-	-
Щелочной экстракт лиственницы 2021 г	9,4	35,6	-	-
Экстракт тополя МЭА 2023 г	12,4	43,9	32,8	74,7
Экстракт сосны МЭА 2022 г	11,8	54,7	32,9	60,1
Экстракт сосны МЭА 2023 г	12,4	48,1	31,1	64,7
Экстракт лиственницы МЭА 2021 г	12,3	56,5	32,3	57,1
Экстракт лиственницы МЭА 2023 г	12,4	53,6	34,1	63,7
Сконцентрированный экстракт сосны МЭА 2022 г.	12,0	241,0*	-	-
* – концентрация экстракта по сухому остатку, г/л				

[1] Год производства экстракта

Испытания технологических свойств проводили на образцах меховой овчины забайкальской породы, отобранных по методу ассиметричной бахтармы. Обработка мехового сырья проводилась по двум технологиям, представленным на рисунке 1.

Окуночное дубление растительными экстрактами проводили при комнатной температуре, при жидкостном модуле ЖК=5 и pH=6,2-8,5 (для корректировки водородного показателя использовали уксусную кислоту).

Намазное таннидное дубление проводили без корректировки водородного показателя. Расход экстрактов составил ~1-3 мл/дм^2.

Длительность таннидного дубления в обоих вариантах составляла 72 ч. После процесса дубления образцы овчины жировали и после пролежки сушили в свободном состоянии. Далее проводились механические операции, согласно типовой технологии, принятой на ООО «МИП «ЭКОМ».

У готового полуфабриката определяли физико-механические и химические показатели качества согласно методикам ГОСТ, а также оценивали органолептические свойства. В качестве контрольного варианта служили образцы овчины хромового дубления, выделанные согласно технологии, принятой на ООО «МИП «ЭКОМ».

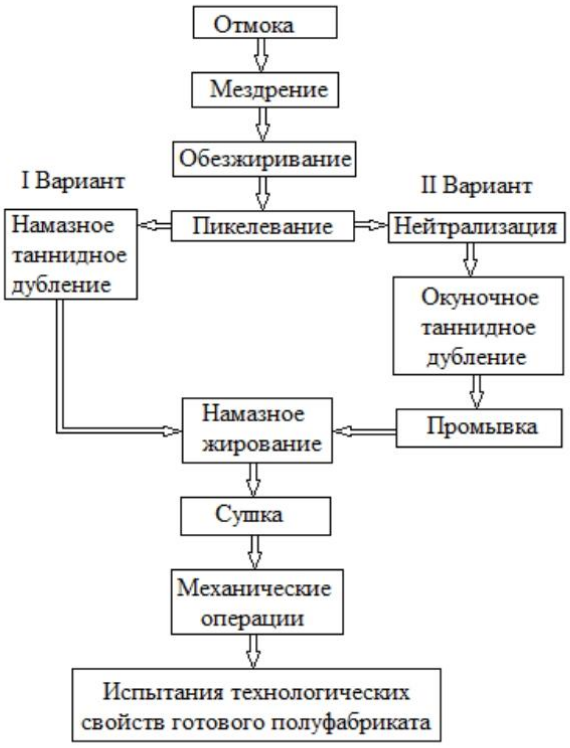


Рисунок 1 – Схема обработки мехового полуфабриката

Органолептическая оценка готового полуфабриката показала, что кожевая ткань овчин намазного и окуночного способов таннидного дубления получилась хорошо наполненной, мягкой пластичной по всей площади. Результаты физико-механических испытаний и химических исследований овчин представлены в таблицах 2 и 3.

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что показатели качества опытных образцов овчин, выдубленных с применением растительных экстрактов, сопоставимы с качественными показателями овчин, полученных по типовой технологии.

Таблица 2 – Качественные характеристики готового мехового полуфабриката намазного таннидного дубления

Показатель	Вариант дубления								Требования ГОСТ 4661-76*[2]
	Щелочной экстракт сосны 2021 г	Щелочной экстракт лиственницы 2021 г	Экстракт тополя МЭА 2023 г	Экстракт сосны МЭА 2023 г	Экстракт лиственницы МЭА 2021 г	Экстракт лиственницы МЭА 2023 г	Концентрат сосны МЭА 2022 г	Контрольный (овчина хромового дубления)	
Температура сваривания готового полуфабриката, °С	60; 60[3]	59; 60	66; 68	63; 65	65; 66	64; 67	60; 61	79;80	Не ниже 70
Массовая доля влаги, %	9,3	8,6	9,7	9,9	8,4	10,0	8,6	6,4	Не более 14
Массовая доля окиси хрома овчин хромового дубления, в пересчете на абсолютно сухое вещество, некрашеных и крашенных окислительными и кубовыми красителями %.	-	-	-	-	-	-	-	0,9	0,8-1,8
Массовая доля золы, %	5,2	4,8	4,0	4,0	4,3	5,0	5,3	9,1	Не более 10
Массовая доля не связанных жировых веществ, %	19,7	19,9	20,0	19,8	19,6	19,0	20,0	19,6	10-20
pH водной вытяжки	4,5	4,8	6,5	6,3	5,4	5,7	6,3	4,0	4,0-7,5
Нагрузка при разрыве целой овчины, для овчин площадью свыше 40 дм^3, кгс/мм^2	1,9	1,8	2,1	2,4	2,9	2,4	1,7	1,2	Не менее 0,1
Удлинение полное для целых овчин при напряжении 4,9 МПа, %	50,0	35,0	33,3	36,7	30,0	33,3	46,7	81,7	Не менее 30
Массовая доля несвязанных жировых веществ в волосяном покрове, %	2,0	1,9	1,9	2,0	1,8	1,9	2,0	2,0	Не более 2

[2] Данные требования приведены для овчины хромового дубления

[3] Температура сваривания зависит от вида дубителя, применяемого при выделке мехового полуфабриката, например для меховых шкур, выдубленных алюмокалиевыми квасцами, температура сваривания согласно ГОСТ должна быть в пределах 55-60 °С, для формальдегидного дубления 50-60 °С, требования ГОСТ по температуре сваривания для овчин таннидного дубления отсутствует

Таблица 3 – Качественные характеристики готового мехового полуфабриката окуночного таннидного дубления

Показатель	Вариант дубления								Требования ГОСТ 4661-76
	Щелочной экстракт сосны 2021 г	Щелочной экстракт лиственницы 2021 г	Экстракт тополя МЭА 2023 г	Экстракт сосны МЭА 2023 г	Экстракт лиственницы МЭА 2021 г	Экстракт лиственницы МЭА 2023 г	Экстракт сосны МЭА 2022 г	Контрольный (овчина хромового дубления)	
Температура сваривания готового полуфабриката, °С	61; 62	62; 62	65; 66	59; 59	60; 60	62; 63	64; 64	76; 75	Не ниже 70
Массовая доля влаги, %	10,3	9,3	8,2	8,9	8,8	9,1	9,6	8,5	Не более 14
Массовая доля окиси хрома овчин хромового дубления, в пересчете на абсолютно сухое вещество, некрашеных и крашенных окислительными и кубовыми красителями %.	-	-	-	-	-	-	-	1,1	0,8-1,8
Массовая доля золы, %	6,9	7,1	4,6	5,4	4,3	5,0	4,0	7,3	Не более 10
Массовая доля не связанных жировых веществ, %	20,0	19,9	18,9	19,6	19,3	19,8	20,0	19,8	10-20
pH водной вытяжки	6,5	6,4	7,2	6,8	7,0	6,9	6,7	4,0	4,0-7,5
Нагрузка при разрыве целой овчины, для овчин площадью свыше 40 дм^3, кгс/мм^2	1,8	2,7	1,6	1,6	1,3	2,5	2,0	1,8	Не менее 0,1
Удлинение полное для целых овчин при напряжении 4,9 МПа, %	33,3	31,7	40,7	33,3	46,7	30,1	30,0	40,0	Не менее 30
Массовая доля несвязанных жировых веществ в волосяном покрове, %	1,9	2,0	1,8	1,9	2,0	2,0	1,9	1,8	Не более 2

Таким образом, проведенные испытания свойств растительных экстрактов, подтвердили их пригодность для выделки мехового полуфабриката

II этап – проверка красящих свойств растительных экстрактов

Растительные экстракты обычно обладают свойствами протравных красителей. Красящие свойства растительных экстрактов проверяли на текстильных волокнах различного химического состава (хлопковых, полиамидных и шерстяных), используемых на ткацких предприятиях при производстве смесовых тканей. Окраску волокон проводили по следующей схеме (рисунок 2).

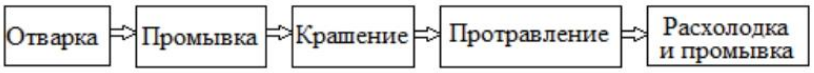


Рисунок 2 – Схема обработки текстильных материалов в процессе крашения

На первом этапе текстильные волокна подвергали процессу отварки (см. рис. 2) в течение 15 минут при температуре 40 °С с добавлением неионногенного ПАВ (0,5 – 1,0 г/л). Затем их промывали проточной теплой водой.

Далее экстракт, предназначенный для крашения, нагревали до температуры 40 °С. В готовую красильную смесь помещали отваренные текстильные волокна и в течение 15-20 минут делали обход для предотвращения получения неравномерной окраски, затем начинали медленный нагрев на 1 °С в минуту до температуры 70 °С. Данная температура характеризуется наиболее интенсивным связыванием красильных веществ с текстильными волокнами, поэтому при ее достижении в процессе крашения производилась задержка ~30 мин. Далее красильная смесь доводится до кипения. Через 40 мин от начала кипения в красильный раствор добавляли протраву, содержащую соли поливалентных металлов, способных усилить глубину цвета и изменить его интенсивность. Процесс протравления проводили при кипении в течение 15-20 минут, после чего нагрев системы прекращали. Далее систему оставляли на воздухе для расхолодки. При достижении раствором температуры 70 °С волокна отмывали от несвязанного красителя в теплой воде, хорошо прополаскивали и сушили в расправленном виде.

В качестве протравных солей использовали бихромат натрия ($Na_2Cr_2O_7$) и сульфат меди ($CuSO_4$). Процесс крашения проходил в щелочной среде (водородный показатель соответствовал pH исходного экстракта, приведенного в таблице 1). Окрашенные текстильные волокна оценивали по ровноте крашения и устойчивости полученной окраски к сухому и мокрому трению. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Оценка красящей способности растительных экстрактов показала их хорошее сродство к шерстяным волокнам. Полиамидные и хлопковые волокна в основном тонировались, без получения глубокой насыщенной окраски. Цветовые оттенки совпадали для волокон различного химического состава, однако различались по глубине окрашивания, что позволяет предположить возможность окрашивания смесовых шерстяных тканей, при совместном содержании волокон полиамида и хлопка, не превышающем 10 %.

Прочность окрашивания к сухому и мокрому трению в основном варьируется в пределах 4б, что соответствует прочной окраске. В процессе крашения экстрактами наблюдалось сильное повреждение шерстяных волокон, что связано с высокими значениями водородного показателя используемых растительных экстрактов, поэтому желательно при окрашивании шерстяных волокон производить корректировку водородного показателя до величины, не превышающей 8,5.

Таблица 4 – Результаты испытаний красящей способности растительных экстрактов по различным протравам

Вид экстракта[4]	Вид волокна	Цвет и интенсивность окраски	Равномерность окраски	Прочность окраски[5], балл	
				Сухое	Мокрое
Протрава по бихромату натрия ($Na_2Cr_2O_7$)					
Щелочной экстракт сосны 2021 г	Хлопок	Светло-розовый (Ж)[6]	Равномерная	4/4	3/4
	Шерсть	Светло-розовый (Ж)	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Светло-розовый (Т)[7]	Равномерная	3/4	3/4
Щелочной экстракт лиственницы 2021 г	Хлопок	Светло-розовый	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Светло-розовый	Равномерная	3/4	3/4
	Полиамид	Светло-розовый	Равномерная	5/4	4/4
Экстракт тополя МЭА 2023 г	Хлопок	Розово-желтый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Красно-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Розово-желтый (Т)	Равномерная	4/4	4/4
Экстракт сосны МЭА 2023 г	Хлопок	Розово-серая (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Красно-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Розовая (Т)	Равномерная	4/4	4/3
Экстракт лиственницы МЭА 2023 г	Хлопок	Желто-розовая (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Ярко коричневый	Равномерная	5/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовая (Т)	Равномерная	4/4	4/4
Протрава по сульфату меди ($CuSO_4$)					
Щелочной экстракт сосны 2021 г	Хлопок	Светло-розовый	Неравномерная	3/4	3/4
	Шерсть	Светло-розовый (Ж)	Равномерная	5/4	4/4
	Полиамид	Светло-розовый (Ж)	Неравномерная	3/4	2/4
Щелочной экстракт лиственницы 2021 г	Хлопок	Светло-розовый	Неравномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Светло-розовый (Ж)	Равномерная	3/4	4/4
	Полиамид	Светло-розовый (Ж)	Неравномерная	4/4	4/4
Экстракт тополя МЭА 2023 г	Хлопок	Желто-коричневый	Равномерная	4/4	3/4
	Шерсть	Желто-коричневый (Т)	Равномерная	3/4	3/4
	Полиамид	Желто-коричневый (Т)	Равномерная	4/4	3/4
Экстракт сосны МЭА 2023 г	Хлопок	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Желто-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
Экстракт лиственницы МЭА 2023 г	Хлопок	Желто-розовый (Т)	Равномерная	5/4	4/4
	Шерсть	Красно-коричневый	Равномерная	4/4	4/4
	Полиамид	Желто-розовый (Т)	Равномерная	4/4	4/4

[4] Растительные экстракты обычно проявляют свойства физических красителей.
[5] В числителе указаны результаты испытаний, в знаменателе приводятся нормативы, соответствующие прочной окраски, согласно ГОСТ 29298-2005 Ткани хлопчатобумажные и смешенные бытовые Дата введения 01.01.2007; ГОСТ 28000-2004 Ткани одежные чистошерстяные, шерстяные и полушерстяные. Дата введения 01.01.2007, ГОСТ 29223-91 Ткани плательные, плательно - костюмные и костюмные из химических волокон Дата введения 01. 01. 1993.
[6] Ж – желтый оттенок
[7] Т – тонируется

Для улучшения равномерности окрашивания следует в красильный раствор вводить выравниватели – неионогенные ПАВ.

В целом, предложенные экстракты, можно рекомендовать в качестве красящего агента для шерстяных волокон, при условии корректировки технологии крашения.

Представители ООО «МИП «ЭКОМ»:

Директор ООО «МИП «ЭКОМ» Н. В. Советкин, к.т.н.

Мастер сырейно-красильного участка ООО «МИП «ЭКОМ» Б.Д. Дыликов

Представители кафедры ХТД СибГУ имени М.Ф. Решетнева г. Красноярск

Профессор кафедры ХТД Т.В. Рязанова, д.т.н.

Профессор кафедры ХТД Е.В. Исаева, д.т.н.

Доцент кафедры ХТД О.О. Мамаева, к.т.н.

Аспирант кафедры ХТД В.С. Федоров

Представители кафедры «ТКМВРТ» «ВСГУТУ»

Зав. кафедрой «ТКМВРТ» Н.В. Гончарова, к.т.н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1– Результат крашения текстильных волокон МЭА-экстрактом коры хвойных

Лиственница МЭА		Сосна МЭА	
Бихромат калия	Сульфат меди	Бихромат калия	Сульфат меди

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Утверждаю:
Директор ООО НТЦ «Химинвест»
_____ Короткий В.П.

Акт
о проведении испытаний эффективности использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной

Мы, нижеподписавшиеся представители кафедры «Химическая технология древесины и биотехнология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева» (г. Красноярск) в лице доктора технических наук, профессора Рязановой Т.В., доктора технических наук, профессора Исаевой Е.В. аспиранта Федорова В.С. и кандидата технических наук Мамаевой О.О., представителей Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» (г. Саранск) в лице доктора сельскохозяйственных наук, профессора кафедры Зоотехнии имени профессора С. А. Лапшина Прыткова Ю.Н., доктора сельскохозяйственных наук, профессора, зав. кафедрой Зоотехнии имени профессора С. А. Лапшина Кистиной А.А. и представителей ООО Научно-технического центра «Химинвест» (г. Нижний Новгород) в лице директора Короткого В.П. начальника инновационного отдела Рыжова В.А., составили данный акт о проведении испытаний эффективности использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной (твердый остаток после экстракции коры сосны (одубина) и сосновые опилки).

1 КОРМОВАЯ ДОБАВКА, ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ

Кормовую добавку для проведения испытаний получали по приведенной ниже технологии в два этапа: первый – механо-химическая активация отходов в аппарате кавитационного типа с использованием щелочного экстрагента (для извлечения из коры веществ фенольной природы) и воды; второй – биоконверсия субстрата (одубина: опилки свежие: опилки сухие -50:25:25) с использованием базидомицетов (рисунок 1).

Кору, высушенную до постоянной массы при комнатной температуре (18-20°С) и измельченную до размера 2,5-4 мм экстрагировали в две стадии: 1 - щелочным экстрагентом при жидкостном модуле 8, температуре 70 °С в течение 1 часа; 2 - горячей водой в аппарате кавитационного типа в течение

1

20-25 мин. В конце процесса экстракции полученный раствор отделяли от твердого остатка фильтрованием через хлопчатобумажную ткань.

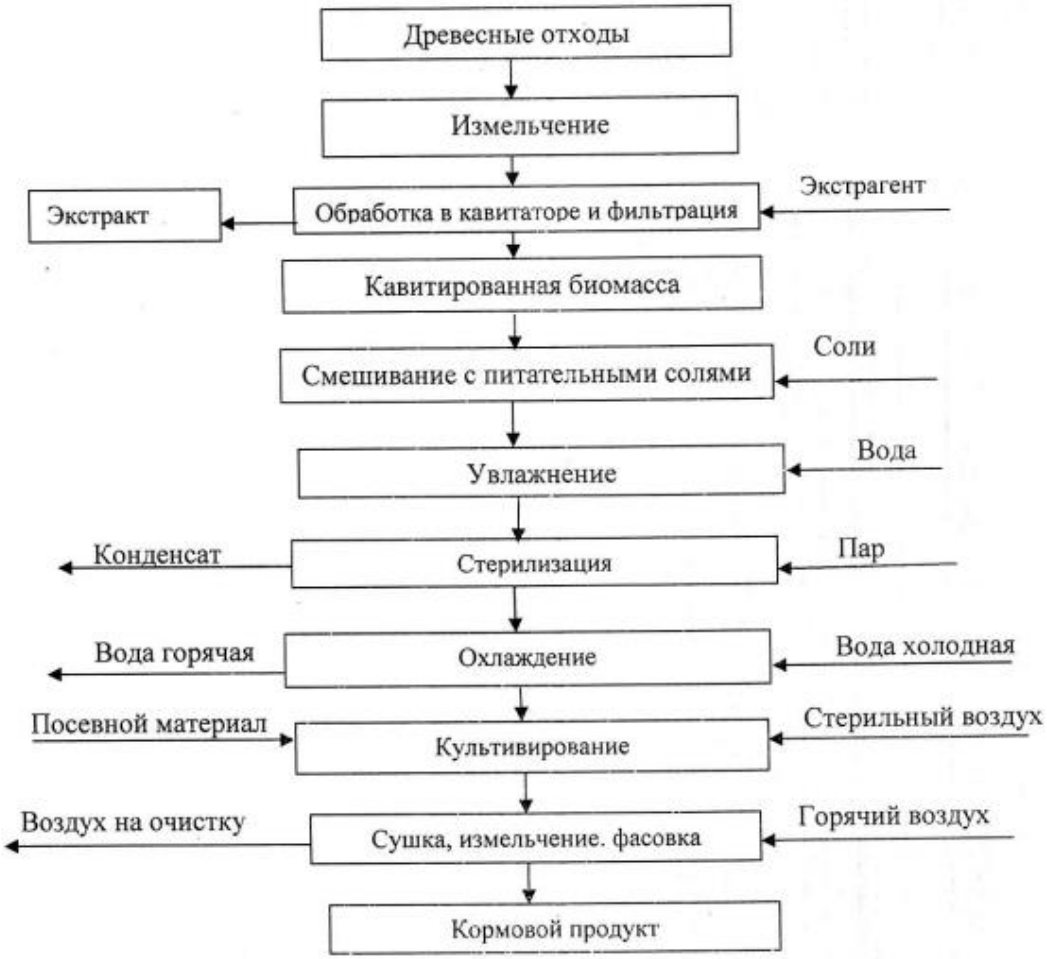


Рисунок 1- Блок схема получения кормовой добавки из древесных отходов

Древесные опилки подвергали обработке горячей водой в аппарате кавитационного типа в течение 20 -25 минут.

После обработки кавитированные опилки отделяли от водной фазы методом фильтрования через хлопчатобумажную ткань.

Далее подготовленные указанным выше способом древесные отходы направляли на биоконверсию – твердофазное культивирование, которое поводили в течение 13 суток, при температуре 25 ^{0}С, влажность 70 %. Биодеструктор - грибы рода Pleurotus pulmonarius (Fr) Quel (штамм PP-3,2).

Компонентный и аминокислотный состав кормового продукта, полученного после культивирования грибы рода Pleurotus pulmonarius (Fr) Quel (штамм PP-3,2) представлены в табл.1 и 2.

Таблица 1- Компонентный состав кормового продукта, полученного культивированием гриба рода Pleurotus pulmonarius (Fr) Quel (штамм PP-3,2)

Компонент	Содержание, % (субстрат 50/25/25
Зола	0,96
Экстрактивные вещества: - спиртом - водой	 5,6 3,7
Всего экстрактивных:	9,3
Легкогидролизуемые полисахариды	15,6
Трудногидролизуемые полисахариды	36,0
Всего полисахаридов	51,6
Лигнин	27,9

Содержание белка – 4 %.

Таблица 2- Аминокислотный состав кормового продукта

Компонент	Содержание, % (субстрат 50/25/25
Аргинин	-
Лизин	2,97
Тирозин	0,25
Фенилаланин	0,31
Гистидин	0,69
Лейцин +изолейцин	0,88
Метионин	0,18
Валин	0,02
Пролин	0,71
Треонин	0,97
Серин	0,68

По питательной ценности кормовой продукт сопоставим с кормовой осахаренной древесноволокнистой массой (КОДВМ), отличается наличием белка. Питательная ценность (КОДВМ), 0,3-0,4 кормовых единиц, ТУ 46 РСФСР 258-82, рекомендуют использовать КОДВМ в рационах крупного рогатого скота (в том числе молодняка) и овец виде добавок к кормовой смеси в количество 15-20% (до 30-40 %).

2 НАУЧНО-ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ ОПЫТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

В обеспечении высокой продуктивности сельскохозяйственных животных ведущая роль отводится созданию прочной кормовой базы, организации их рационального и полноценного кормления, основанного на знании потребностей растущего организма в энергии, питательных, минеральных веществах, витаминах и других биологически активных

веществах с учетом их физиологического состояния, уровня продуктивности и целевого назначения.

При организации полноценного питания молодняка крупного рогатого скота важную роль играют минеральные вещества. Они являются структурным материалом при формировании тканей, органов, входят в состав органических веществ, участвуют в процессах дыхания, кроветворения, переваривания, всасывания, синтеза, расхода и выделения продуктов обмена из организма, взаимосвязаны с деятельностью многих биологически активных веществ и в целом воздействуют на обмен веществ и многочисленные физиологические функции организма.

В настоящее время во всем мире, включая Россию, усиленно ведется поиск альтернативных путей замены синтетических кормовых добавок на экологически безопасные натуральные кормовые добавки в животноводстве.

В связи с этим в последнее время учеными и животноводами-практиками ведется постоянный поиск, разработка и апробация новых, более дешевых и экологически чистых и безопасных кормовых добавок на основе мобильных комплексов по переработке биомассы леса.

В России широко используются различные кормовые добавки с использованием отходов переработки леса как древесная зелень. Ветки и вершины, кора, отходы стволовой древесины, отходы химической переработки древесины. В зарубежных странах (США, Канада, Финляндия. Германия, Италия, Япония, Швеция и др.) делают практические шаги по вовлечению лесных ресурсов в кормовой баланс: на специальных плантациях выращивают быстрорастущие древесные породы для кормового (а также для энергетического) использования; изучают возможности перевода лиственных хозяйств на короткие обороты рубки; выводят новые породы скота, способные с большим эффектом потреблять грубые корма, в том числе из древесины. С учетом этого обстоятельства, сотрудниками Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (г. Красноярск) при финансовой поддержке ООО Научно-технического центра «Химинвест» (г. Нижний Новгород) на основе переработки древесины и коры хвойных пород, основанной на извлечении биологически активных веществ новым селективным экстрагентом, создана углеводно-белковая кормовая добавка, которая обладает улучшенными эксплуатационными свойствами и обеспечивает длительное сохранение его потребительских качеств. Однако, мало информации по изучению влияния этой добавки на показатели обмена веществ в организме и энергии роста телят в молочный период выращивания. Поэтому разработка оптимального рецепта и апробация рецептуры кормовой добавки в рационах телят в молочный период выращивания и изучение ее влияния на показатели переваримости питательных веществ кормов; интенсивности роста и биохимического статуса крови является актуальным и представляет определенный интерес для науки и практического производства.

Целью работы является определение экономической эффективности использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной.

В процессе выполнения работы решались следующие задачи:

- изучить литературные данные по применению аналогов кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной;
- изучить влияние разных дозировок в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной на обмен веществ и продуктивность.
- разработать рекомендации по практическому применению энергетической кормовой добавки в рационах телят.

2.1 Материал и методика исследования

Для реализации задачи по изучению использования кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной в рационах телят молочного периода выращивания в производственных условиях ООО «Аксел» Темниковского района Республики Мордовия провели научно-хозяйственный опыт. Эксперимент проводили на телятах черно-пестрой породы в возрасте 3-4 месяцев, из которых по принципу аналогов формировали две подопытные группы по 10 голов в каждой, соответственно контрольная и опытная группы. Исследования проводили согласно схемы научно-хозяйственного опыта (табл.3).

Таблица 3-Схема научно-хозяйственного опыта

Группы	Кол-во голов	Уровень кормления	Кол-во ввода добавки в кормосмесь, %	Кол-во ввода добавки, г/гол/сутки
Контрольная	10	Основной рацион (ОР)	-	-
Опытная	10	ОР+ кормовой продукт (КП)	15	1,09-1,66

Примечание: ОР - основной хозяйственный рацион, КП-кормовой продукт.

Кормление, содержание и уход за телятами в период научно-хозяйственного опыта был одинаковым в обоих группах. Кормление подопытных животных осуществлялась согласно схеме выпойки и кормления телочек до 6-месячного возраста (табл.4), согласно рекомендации «Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных (2003), с учетом химического состава местных кормов и кормовых добавок с по декадной разбивкой с учетом живой массы и возраста телят.

Изучаемый кормовой продукт состоит из субстрата куда входят кавитированные древесные опилки сосны обыкновенной и твердый остаток после экстракции дубильных веществ из коры сосны, так называемая одубина: свежие опилки: старые опилки – (50:25;25). Биодеструктор включает грибы рода Pleurotus pulmonarius (Fr) Quel (штамм PP-3,2).

Таблица 4-Схема выпойки и кормления телят до 6 месячного возраста

Возраст			Живая масса в конце периода, кг	Средне-суточный прирост, г	Цельное молоко, л	Крат-ность поения за сутки	Стартер, кг	Вода, л	Кон-центраты, кг	Сено, кг	Силос, кг	Сенаж, кг	Соль, г	Мел, г
мес.	декада	нед.												
1	Первый день жизни	1			6	3-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	С 2 по 5 день				6	3	приуч.	1	-	-	-	-	-	-
	С 6 по 14 день	2			8	3	0,2	2	-	-	-	-	5	5
	С 15 по 20 день	3			9	3	0,3	2	-	-	-	-	5	5
	С 21 по 30 день	4			9	3-4	0,5	3	-	-	-	-	5	5
Итого за 1-й месяц			46-54	600	246		8,6	64	-	-	-	-	125	125
2	с 30 по 40 день	5			12	4-5	0,7	4	-	-	-	-	10	20
	С 41 по 50 день	6			12	4-5	0,9	5	0,2	-	-	-	10	20
	С 51 по 60 день	7			12	4-5	1,2	6	0,5	0,1	-	-	10	20
Итого за 2-й месяц			74-86	1100	360		28	150	8,5				300	600
3	С 61 по 70 день	8			9	3	1,2	7	0,7	0,15	приуч	приуч	15	20
	С 71 по 80 день	9			6	2	1,2	7	1	0,2	0,35	0,15	15	20
	С 81 по	10			3	1	1	10	1,5	0,25	1	0,5	15	20

	90 день													
Итого за 3-й месяц			106-118	1100	180		33	255	34,5	6,25	16,75	8,25	450	600
4	С 91 по 100 день	11					0,5	10	2	1	2	3	15	20
	С 101 по 110 день	12					0,5	12	2	1	2	3	15	20
	С 111 по 120 день	13					0,5	12	2	1	2	3	15	20
Итого за 4-й месяц			142	1000			15	340	60	30	60	90	450	600
5	С 121 по 130 день	14			-	-		13	2,5	1	3	4	20	25
	С 131 по 140 день	15			-	-		14	2,5	1	3	4	20	25
	С 141 по 150	16			-	-		15	2,5	1	3	4	20	25

	день													
Итого за 5-й месяц			172	1000				420	75	30	90	120	600	750
6	С 151 по 160 день	17						15	2,5	1	4	5	25	30
	С 161 по 170 день	18						16	2,5	1	4	5	25	30
	С 171 по 180 день	19						16	2,5	1	4	5	25	30
Итого за 6-й месяц			202	1000				470	75	30	120	150	750	900
Итого за 6 месяцев					786		69,6	1699	244,5	97,25	286,75	368,25	2,675	3,575

2.2 Результаты научно-хозяйственного опыта

В ходе проведения научно-хозяйственного опыта по выявлению воздействия кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной в рационах телят молочного периода выращивания на динамику живой массы, среднесуточных и относительных приростов, морфологические и биохимические показатели крови при промышленной технологии производства продукции молочного скотоводства.

Кормовой продукт в состав кормосмеси вводили с учетом изменения кормления телят согласно схеме выпойки по декадно начиная с 3-месячного возраста на уровне 15 % от суточного количества задаваемых кормов. Абсолютная величина колебалась от 1,66 г/гол/сутки 1-й декады з месяца и до 1,33 и 1,09 г/гол/сутки за 2 и 3 декады соответственно. Снижение концентрации кормового продукта в составе кормосмеси связана с подекадным уменьшением выпойки цельного молока с 9 до 3 кг/гол/сутки.

По результатам исследований установлено, что включение в состав рациона кормового продукта способствовало увеличению прироста живой массы телят. Если при постановке на опыт живая масса была на одинаковом уровне 48,2 кг, а за месяц абсолютный прирост в контрольной группе составил 15,7 кг, а в опытной – 24,5 кг. Что на 56,0 % выше и соответственно составили живой массы 63,9 и 72,7 кг.

Такая же закономерность выявлена и в отношении среднесуточных приростов живой массы. Так, в контрольной группе среднесуточные приросты составили на уровне – 523 г, а в опытной – 816 г, что выше на 293 г.

Если выразить относительный прирост живой массы телят по С. Броди, то это выглядит следующим образом: в контрольной группе составил на уровне 28,01 %, а в опытной – 40,53 % или на 12,52 % выше, чем у сверстниц из контроля.

Таблица 5 -Динамика живой массы подопытных телят

Инд.номер	Живая масса на			Абсолютный прирост живой массы, кг	Средне-суточный прирост, г
	01.09.23	01.10.23	31.10.23		
Контрольная группа					
7302	50	70	99	49	816,66
7311	51	64	97	46	766,66
7320	54	66	91	37	616,66
7332	51	66	93	42	700,00
7337	45	58	82	37	616,66
7341	49	63	91	42	700,00
7342	45	58	94	49	816,66
7346	48	67	94	46	766,66
7350	44	64	95	51	850,00

7351	45	63	80	35	583,33
Опытная группа					
7277	51	83	110	59	983,33
7279	55	78	103	48	800,0
7282	50	77	100	50	833,33
7284	47	69	102	55	916,66
7292	45	67	96	51	850,00
7299	46	71	99	53	883,33
7301	50	76	105	55	916,66
7303	49	71	98	49	816,66
7304	45	69	101	56	933,33
7309	44	66	99	55	916,66

Таким образом, можно констатировать, что при включении в состав рационов кормового продукта для телят молочного периода в дозе 1,66-1,09 г/гол/сутки с учетом схемы выпойки и кормления телят в условиях анализируемого хозяйства можно на уровне 8,8 кг/на голову.

2.3 Гематологические показатели

Об особенностях протекания обменных процессов в организме растущего молодняка крупного рогатого скота можно судить о динамике гематологических показателей, о расхождении или соответствии их физиологическим нормам для соответствующей половозрастной группе.

Нами по завершении научно-хозяйственного опыта у 3 телочек-аналогов из каждой группы была взята из-под хвостовой вены кровь для проведения исследований по динамике изменения гематологических показателей подопытных телят в 3-х месячном возрасте при включении в состав кормосмесей изучаемого кормового продукта из кавитированных древесных опилок сосны обыкновенной и твердого остатка после экстракции дубильных веществ из коры сосны.

Результаты лабораторных исследований показали положительное воздействие на процессы обмена веществ у опытных телят в сравнении со сверстницами контрольной группы (табл.6).

Так, практически все показатели определенные в сыворотке крови телят опытной группы были в пределах допустимых физиологических норм по содержанию каротина, общего белка, резервной щелочности, неорганического фосфора и глюкозы, кроме общего кальция, что на 0,74 мг/% ниже минимальных физиологических показателей.

Таблица 6 - Гематологические показатели подопытных телят в сыворотке крови

№ п/п	Номер животных	Каротин мг/%	Общий белок, %	Резервная щелочность, CO_2, об/%	Общий кальций, мг/%	Фосфор неорганический, мг/%	Глюкоза, моль /л	Кетоновые тела, мг/ 100 мл
Контрольная группа								
1	7311	0,125	5,25	46,1	9,3	4,4	1,64	Отриц.
2	7337	0,237	5,37	44,8	10,5	5,9	1,00	Отриц.
3	7302	0,204	5,31	43,9	9,2	4,2	1,40	Отриц.
		0,180	5,31	44,93	9,66	4,83	1,34	Отриц.
Опытная группа								
4	7304	0,281	7,40	47,0	10,7	6,0	3,00	Отриц.
5	7282	0,249	5,48	45,2	10,3	5,8	2,08	Отриц.
6	7277	0,312	7,29	46,6	9,8	5,7	1,80	Отриц.
		0,280	6,72	46,26	10,26	5,83	2,29	Отриц.
Физиологические нормы		0,230-0,440	5,4-6,9	46-66	11,0-12,5	5,7-6,4	2,22-3,33	Отриц.

У телят контрольной группы все последованные показатели в сыворотке крови были ниже физиологически допустимых норм и достаточно с большими отклонениями. Это дает возможность подвести предварительный итог, о том, что применение в составе кормосмеси опытных телят изучаемого кормового продукта позволяет стабилизации обменных процессов в организме растущего молодняка крупного рогатого скота.

Таким образом, можно сделать вывод, что включение в состав кормосмесей телят молочного периода выращивания кормового продукта из кавитированных древесных опилок сосны обыкновенной и твердого остатка после экстракции дубильных веществ из коры сосны: одубина коры сосны: свежие опилки: старые опилки в соотношении 50:25:25 в дозе 1,09; 1,66 г/гол/сутки или 15% от суточной массы рациона, способствует получению дополнительного прироста живой массы свыше 8,5 кг, достижения среднесуточных приростов ближе 881 г или на 19,3% и нормализации интерьерных показателей молодняка крупного рогатого скота.

Представители «МГУ им. М.П. Огарева» г. Саранск:

Профессор кафедры Зоотехнии имени профессора С. А. Лапшина, доктор сельскохозяйственных наук _____ Ю.Н. Прытков

Зав. кафедрой Зоотехнии имени профессора С. А. Лапшина, доктор сельскохозяйственных наук, профессор _____ А.А. Кистина

Представители «СибГУ им. М.Ф. Решетнева» г. Красноярск

Профессор кафедры «ХТД и БТ», доктор технических наук, профессор _____ Т.В. Рязанова

Профессор кафедры «ХТД и БТ», доктор технических наук, профессор _____ Е.В. Исаева

Аспирант кафедры «ХТД и БТ» _____ В.С. Федоров

Доцент кафедры «ХТД и БТ», кандидат технических наук _____ О.О. Мамаева

Представители ООО НТЦ «Химинвест», г. Нижний Новгород

Начальник инновационного отдела _____ В.А. Рыжов