

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2025

Работа выполнена на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Рязанова Татьяна Васильевна

Официальные оппоненты:

Юрьев Юрий Леонидович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», кафедра высшей школы биотехнологии

Коньшин Вадим Владимирович доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», кафедра химической технологии

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Защита диссертации состоится «19» сентября 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.403.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ауд. Ц-110.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82 «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», ученому секретарю диссертационного совета.

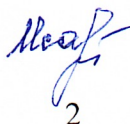
E-mail : dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положение о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», на сайте СибГУ им. М. Ф. Решетнева: <https://www.sibsau.ru/defending/127/>

Автореферат разослан « ____ » _____

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета:



Исаева Елена Владимировна

Актуальность темы исследования. 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, который 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 характеризуются 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 пористую структуру коры, а также снижает остаточное содержание экстрактивных 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 МЭА 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.

Создание данной технологии является значимой задачей, так как она включена в перечень приоритетных фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021–2030 годы в рамках пункта 1.4.3.4 «Технологии глубокой переработки различных видов углеродного сырья», установленного распоряжением Правительства РФ от 31 декабря 2020 года № 3684-р.

Изложенные в диссертации результаты получены в ходе выполнения работ по проекту «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» 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 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 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 (экстракт, полученный с использованием МЭА) коры хвойных представлен преимущественно фенольными соединениями олигомерной (полифенолы конденсированной природы) и мономерной (фенольные кислоты) природы и производными МЭА, образующимися в результате взаимодействия 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 твердой 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, 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 (одубину) 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» (Темниковского района, Республики Мордовия).

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 выносятся экспериментально-теоретическое обоснование технологии переработки древесной коры методом экстракции:

- результаты исследований химического состава коры сосны и лиственницы и экстрактов, полученных на ее 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: «Решетневские 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.)

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 26 печатных работ, из них три в изданиях перечня ВАК, три в базе данных Scopus и Web of Science.

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Глава 1 Кора хвойных пород. Компонентный состав и направления использования. Аналитический обзор диссертации посвящен исследованию компонентного состава коры хвойных пород и направлениям ее использования. Важно отметить, что в последние годы интерес к растительным экстрактам, включая экстракты из коры хвойных пород, значительно возрос, так как эти экстракты обладают широким спектром применения.

В настоящее время Российская Федерация испытывает дефицит в растительных дубильных экстрактах, что создает потребность в проведении исследований по поиску альтернативных источников сырья. Кора хвойных пород является одним из таких потенциальных источников, поскольку содержит ценные химические вещества, такие как танины.

Исследования в данной области могут привести к разработке новых методов извлечения и обработки коры хвойных пород, что позволит увеличить производство ценных химических веществ, в частности танинов. Благодаря этому, возможно будет удовлетворить растущий спрос на растительные экстракты и создать новые перспективные направления использования коры хвойных пород в различных отраслях промышленности.

На основе анализа литературы сделан вывод о том, что изучение компонентного состава коры хвойных пород и разработка направлений ее переработки являются актуальной задачей, способствующей развитию отечественной лесохимической промышленности и внедрению инновационных технологий в производственные процессы.

Определены цель и задачи исследования.

Глава 2 Объекты и методы исследования. Объектом исследования являлась воздушно-сухая кора сосны обыкновенной и лиственницы сибирской,

измельченная до частиц размером 0,5–1 мм. В качестве биодеструктора использовали базидиомицеты.

Экстракцию проводили в две последовательные стадии. На первом этапе процесс осуществляли в стеклянном реакторе с применением моноэтаноламина (МЭА), при этом разрабатывали параметры процесса 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.

Исследование компонентного состава коры хвойных пород, твердого остатка после экстракции и продуктов его микробиологической переработки проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья и биохимии микроорганизмов.

Для установления состава экстрактов использовали методы исследования: спектрофотометрический метод (Еscoview УФ-3000); молекулярно-массовое распределение экстрактов определяли методом гель-фильтрационной эксклюзионной хроматографии с использованием ВЭЖХ системы LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония); регистрацию ЯМР-спектров осуществляли 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 методом Кьельдаля (UDK-159, «VELP Scientifica SRL», Италия.); ИК-спектроскопия (спектрометр VERTEX 80V).

Для апробации продуктов, получаемых по разработанной технологии, были наработаны опытные партии продуктов.

Опытную партию дубильных экстрактов получали по разработанному технологическому режиму. В экстрактах опытной партии определяли качественные показатели, а также оценивали их стабильность при хранении. Испытания растительных экстрактов на дубильные и красильные свойства проведены на базе ООО «МИП «ЭКОМ» (г. Улан-Удэ, Республика Бурятия). Определение качественных характеристик готового мехового полуфабриката и красильных свойств экстрактов проводили в соответствии с ГОСТ 4661-76.

Для получения опытной партии кормового продукта применяли метод биоконверсии, используя в качестве субстрата одубину, образующуюся после первой стадии экстракции коры сосны раствором МЭА. На второй стадии она подвергалась обработке горячей водой в виде суспензии в кавитационном аппарате в течение 20–25 мин. Полученную одубину использовали в качестве

субстрата для биоконверсии совместно с подвергнутыми гидродинамической активации свежими и выдержанными древесными опилками сосны в соотношении 50:25:25.

Биоконверсию субстрата проводили методом твердофазного культивирования (13 сут., 25 °С, влажность 70 %) с использованием *Pleurotus pulmonarius* (штамм РР-3.2). Оценку качества кормового продукта и его эффективность применения в рационах кормления телят проводили в ООО НТЦ «Химинвест» (г. Нижний Новгород) совместно с Мордовским государственным университетом им. Н.П. Огарёва (г. Саранск, Республика Мордовия).

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

Глава 3 Экспериментальная часть. Представлены и обсуждены результаты лабораторных исследований.

Компонентный состав коры хвойных пород. В работе был исследован компонентный состав коры хвойных пород (таблица 1).

Таблица 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 таблицы 1 видно, что кора хвойных пород представлена как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными соединениями.

Низкомолекулярные соединения в основном представлены экстрактивными веществами, причём их доля в обоих видах коры значительна и составляет от 20 % (для коры лиственницы) до 30 % (для коры сосны).

При этом содержание экстрактивных веществ в коре сосны обыкновенной, извлекаемых 96 %-м этанолом на 38 % больше, чем в коре лиственницы. 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.

По содержанию полисахаридов кора сосны и лиственницы различаются менее существенно, и различие наблюдается в основном по трудногидролизуемым. В лиственнице содержание их на 3,0 % меньше, чем в сосне.

Более значимые различия наблюдаются по содержанию негидролизуемых веществ, в состав которых входят фенольные соединения, такие как лигнин и другие конденсированные структуры. Так в коре лиственницы на их долю приходится более 36 %, а в коре сосны – на 11 % меньше. Также в коре лиственницы на 2 % больше содержится минеральных компонентов.

Таким образом, отходы, которые образуются на предприятиях по переработке древесины, такие как кора сосны и лиственницы, могут быть использованы в качестве сырья для извлечения экстрактивных веществ. Высокое содержание экстрактивных веществ, в частности полифенольных соединений и флавоноидов, представляет особый интерес, поскольку их антиоксидантная активность открывает широкий спектр направлений для практического применения.

Экстракция коры с использованием моноэтаноламина. Для извлечения экстрактивных веществ из сырья в качестве экстрагента использовался водный раствор МЭА, который способствует повышению выхода фенольных соединений. Благодаря сочетанию свойств аминов и спиртов, МЭА обладает уникальной реакционной способностью: он предотвращает окисление и конденсацию полифенолов, а также способствует сохранению углеводного комплекса, что важно для последующего использования твёрдого остатка.

На скорость экстракции и выход экстрактивных веществ влияют размер частиц сырья, структура пор, природа экстрагента, гидромодуль, температура и продолжительность процесса. Анализ литературы и предварительные эксперименты позволили определить ключевые параметры процесса экстракции МЭА. При этом часть параметров была стабилизирована на определенном уровне: размер частиц – 0,5-1 мм, температура 90–95 °С, гидромодуль – 14.

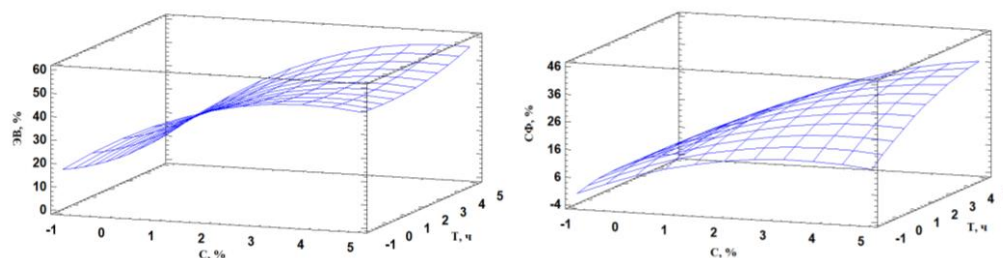
В качестве независимых переменных для экстракции коры сосны были выбраны: концентрация экстрагента МЭА, X_1 – 1,0-5,0 %; продолжительность процесса, X_2 – 1-5 ч. В качестве выходных параметров выбраны: выход экстрактивных веществ – Y_1 , % а.с.с. и содержание флавоноидов – Y_2 , % а.с.в.

Для разработки условий и построения математической модели процесса экстракции, проверки её адекватности был реализован факторный эксперимент.

В результате математической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии и поверхности откликов (рис. 1), которые имеют следующий вид:

$$Y_1 = 27,2166 + 11,3383X_1 - 1,87783X_2 - 1,42979X_1^2 + 0,32725X_1X_2 + 0,373021X_2^2$$

$$Y_2 = 8,65103 + 6,43815X_1 + 1,93456X_2 - 0,816833X_1^2 + 0,695312X_1X_2 - 0,432083X_2^2$$



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

Рисунок 1 – Поверхности отклика выходных параметров, полученные в результате экстрагирования коры сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L.

Результаты регрессионного анализа, показывают, что на процесс

извлечения экстрактивных веществ из сосновой коры существенную роль оказывает концентрация МЭА и продолжительность экстракции. На статистическую значимость влияет концентрация МЭА, а также парное взаимодействие с продолжительностью. Повышение концентрации МЭА приводит к увеличению как общего выхода экстрактивных веществ, так и содержания в них суммы флавоноидов. Установлено, что увеличение продолжительности процесса экстракции 1 %-м раствором МЭА более 1 ч не оказывает существенного влияния на выход экстрактивных веществ и содержание флавоноидов. При этом доброкачественность экстракта (отношение содержания флавоноидов к содержанию экстрактивных веществ) составляет около 42 %. Повышение концентрации МЭА до 3 % позволяет увеличить выход экстрактивных до 55 %, и при этом доброкачественность экстракта увеличивается до 54 %. При использовании 5 %-го МЭА так же наблюдается увеличение выхода экстрактивных веществ до 56 %, при этом доброкачественность дубильного экстракта составляет 62-65 %.

Поскольку лиственница также является лесообразующей породой, режим экстракции её коры был разработан методом нелинейного программирования с использованием программы MathCad 14. Основные факторы и интервалы их варьирования выбраны следующие: концентрация экстрагента МЭА, X_1 – 0,5, 2,75, и 5,0 %, гидромодуль, X_2 – 6, 10 и 14. Другие параметры были застabilизированы: продолжительность экстрагирования составляла 5 ч, а температура и степень измельчения были аналогичны параметрам принятым для экстракции коры сосны.

В результате регрессионного анализа получили уравнения:

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

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

Полученные уравнения регрессии адекватно описывают процесс извлечения экстрактивных веществ и флавоноидов из коры сосны и лиственницы в зависимости от концентрации МЭА и продолжительности экстракции (или гидромодуля). Основным фактором, влияющим на выход экстрактивных веществ и содержание флавоноидов, является концентрация МЭА, тогда как продолжительность и гидромодуль процесса оказывает меньший эффект.

На основании проведённого исследования установлены условия экстракции коры хвойных пород с использованием раствора МЭА. Максимальные показатели выхода и доброкачественности экстракта достигаются для обоих видов коры в следующих условиях: размер частиц до 1 мм, концентрация МЭА – 5 %, гидромодуль – 14, температура 90–95 °С, продолжительность экстракции – 5 ч. Характеристика полученных МЭА-экстрактов представлена в таблице 2.

Из результатов таблицы 2 видно, что МЭА позволяет эффективно извлекать экстрактивные вещества из коры хвойных пород, а МЭА-экстракты по своим физико-химическим характеристикам существенно не различаются,

Таблица 2 – Характеристика МЭА-экстрактов коры хвойных пород, полученных в разработанном режиме

Порода	Концентрация СВ, г/л	рН	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
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					

при этом выход ЭВ превышает значения, полученные с использованием гидроксида натрия, в среднем на 20 %. Кроме того, полученный экстракт, в отличие от щелочного, не требует дополнительной обработки для повышения его доброкачественности, что позволяет упростить технологическую схему, исключить стадии нейтрализации и ультрафильтрации, тем самым снизить затраты на оборудование и его обслуживание.

Исследование влияния продолжительности хранения и концентрирования на свойства МЭА-экстрактов. Поскольку МЭА-экстракты коры сосны и лиственницы обладают схожими физико-химическими характеристиками (таблица 2), более детальное исследование влияния условий хранения и концентрирования на свойства экстрактов проводилось преимущественно на примере МЭА-экстракта коры сосны.

Учитывая стабилизирующие свойства МЭА, было оценено влияние длительности хранения на качественные характеристики МЭА-экстракта сосны. Установлено, что в течение года содержание флавоноидов остается стабильным, с незначительными изменениями рН. Однако по истечении 18 месяцев зафиксировано снижение содержания флавоноидов на 36,8 % и уменьшение рН, что указывает на начало деградиационных 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.

Процесс концентрирования сопровождается физико-химическими изменениями, включая рН, концентрацию веществ и их молекулярно-массовый состав. При этом было установлено, что процесс 4-х кратного концентрирования МЭА-экстракта коры сосны, сопровождается снижением рН с 12,4 до 7,5, и относительным 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 веществ в экстракте. Как показали результаты апробации, дубящие свойства МЭА-экстрактов с этой кратностью концентрирования остаются высокими.

Для детального исследования состава МЭА-экстрактов их обезвоживали путем вакуум-выпаривания до прекращения конденсации паров, получая вязкую густую массу. Следует отметить, что продолжительность этого процесса составляла более двух часов.

Для сравнительного анализа экстрактов проведено количественное определение полифенольных соединений, поскольку их концентрация напрямую коррелирует с антиоксидантными и дубящими свойствами. Установлено, что содержание полифенолов, выраженное в пересчете на авикулярин, составляет 244,8 мг/г (24,5 %) в экстракте сосны и 323,85 мг/г (32,4 %) – в экстракте лиственницы.

В процессе концентрирования наблюдается снижение содержания полифенолов в экстрактах, особенно в МЭА-экстракте сосны. Это подтверждает, что концентрирование экстрактов сопровождается конденсационными процессами флавоноидных и других полифенольных соединений с последующим образованием флобафенов. В результате уменьшается количество функциональных групп, участвующих в реакциях, используемых для количественного определения этих соединений.

Подтверждением этого являются результаты молекулярно-массового распределения (ММР) концентратов МЭА-экстрактов, проведенных методом гель-фильтрационной эксклюзионной хроматографии, которые показали, что экстракт коры сосны имеет основные фракции в диапазоне 2,8–10,6 кДа, что свидетельствует о преобладании олигомерных проантоцианидинов и низкомолекулярных флавоноидов, тогда как экстракт коры лиственницы характеризуется более широким распределением масс (3,0–18,0 кДа) и высокой степенью полимеризации.

Следует отметить, что ММР МЭА-экстрактов коры лиственницы, не подвергнутых длительному концентрированию, было ранее изучено нами методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Результаты показали, что дубящей способностью обладают вещества МЭА-экстракта с фракциями 1400–2800 Да, составляющие около 60 % сухих веществ экстракта.

Наблюдаемое значительное изменение доброкачественности и ММР МЭА-экстрактов в процессе концентрирования хорошо согласуется с ранее полученными данными [Рязанова Т. В. 1999 г.], где показано, что снижение качества экстрактов при получении их в твердом виде связано с процессами конденсации веществ фенольного комплекса. Так, например, молекулярная масса (M_w) твёрдого лиственничного спирто-щелочного экстракта превышала молекулярную массу его жидкой формы в среднем на 700 Да. При этом было показано, что в процессе концентрирования происходит не только увеличение молекулярной массы и связанное с ним снижение доброкачественности всех типов экстрактов, но и увеличивается содержание нерастворимых веществ, что имело место и при концентрировании, проведенном нами.

Кроме того, наличие аминогруппы в МЭА-экстракте способствует образованию аминокислотных производных не только веществ лигнинового и углеводного характера, но и флавоноидов, что может приводить к олигомеризации и поперечному

сшиванию молекул, сопровождающемуся гелеобразованием. Таким образом, концентрат экстракта представляет собой сложную смесь полифлавоноидных танинов, их модифицированных производных, а также других полифенолов и низкомолекулярных фенольных и углеводных соединений.

Для идентификации основных функциональных групп, представленных в экстракте, проведен анализ ИК-спектров (рис. 2). Полученные спектры



Рисунок 2 – ИК-спектры концентрированных экстрактов

отражают характеристические полосы поглощения функциональных групп, присущих основным соединениям экстракта.

В диапазоне $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ зарегистрирована высокая интенсивность полос, указывающих на присутствие валентных колебаний гидроксильных групп, характерных для флавоноидов и танинов. Интенсивность данной полосы выше в экстракте лиственницы, что свидетельствует о более высоком

содержании полифенольных соединений. В этом же диапазоне могут регистрироваться аминные (N–H) группы, характерные для первичных аминов, что может свидетельствовать о взаимодействии МЭА с фенольными соединениями. В диапазоне $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C–H в метильных и метиленовых группах углеводных фрагментов.

Важным индикатором содержания ароматических соединений является полоса поглощения в области 1630 см^{-1} , связанное с колебаниями C=C ароматических фрагментов. В диапазоне $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ интенсивность поглощения в спектре экстракта лиственницы значительно выше, что указывает на высокую концентрацию флавоноидов и продуктов деградации лигнина. Аналогично, в области $1583\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ зафиксированы сигналы, связанные с ароматическими скелетными колебаниями C=C.

Диапазоны $1250\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ и $1086\text{--}1044\text{ см}^{-1}$ демонстрируют интенсивные пики, отражающие колебания C–O и C–O–C связей, что подтверждает наличие эфирных и фенольных групп, характерных для флавоноидов и танинов. В то же время, в диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ спектр сосны показывает более высокую интенсивность, что может свидетельствовать о большем содержании кислородсодержащих соединений, таких как флавоноиды, олигосахариды и углеводы.

С целью уточнения состава экстрактов и идентификации функциональных групп дополнительно был применён метод ЯМР-спектроскопии. Анализ спектров показал, что МЭА-экстракты коры хвойных обладают сложным многокомпонентным составом, включающим ароматические, флавоноидные и другие полифенольные, а также углеводные и алифатические соединения.

На основании данных 2D ЯМР-спектров установлено, что в экстракте лиственницы преобладают флавоноидные соединения, включая проантоцианидины и спирофлавоноидные структуры, тогда как экстракт сосны характеризуется повышенным содержанием углеводов и алифатических фрагментов. В обоих экстрактах зафиксированы сигналы, соответствующие производным моноэтаноламина, образующимся в процессе экстракции и участвующим в формировании амидных и водородных связей с компонентами экстракта.

Установлено, что МЭА способствует стабилизации полифенольных соединений за счёт образования амидных и водородных взаимодействий, что подтверждено как по данным химических сдвигов, так и по корреляционным сигналам в алифатической и ароматической областях спектров. Присутствие гликозидных и эфирных фрагментов подтверждает наличие флавоноидных производных и углеводных остатков, участвующих в комплексообразовании с экстрагентом.

Результаты ЯМР-спектроскопии дополняют данные ИКС и подтверждают различия в составе экстрактов, обусловленные как породной принадлежностью коры, так и особенностями её взаимодействия с моноэтаноламином.

Для повышения степени извлечения экстрактивных веществ и удаления остаточного растворителя из одубины предусмотрена вторая стадия – промывка ее горячей водой в аппарате кавитационного типа. Этот процесс также позволяет скорректировать pH до нейтрального уровня и подготовить послеэкстракционный остаток (одубину) к дальнейшей переработке методом биоконверсии.

Компонентный состав одубины коры хвойных пород. После удаления экстрактивных веществ в значительных объемах образуется одубина. Несмотря на то, что одубина традиционно рассматривается как отход, она сохраняет в своём составе лигно-углеводные соединения, перспективные для использования в различных отраслях. Процесс экстракции не только влияет на компонентный состав коры, но и изменяет ее поверхностные свойства. Взаимодействие экстрагента с биополимерами древесины приводит к модификации функциональных групп, что изменяет гидрофильность одубины. Так, известно, что происходящая под воздействием щелочных агентов деградация лигнина, сопровождается разрушением β -O-4 связей и образованием фенольных гидроксильных групп, повышающих его реакционную способность. Это приводит к снижению молекулярной массы лигнина, увеличению количества активных гидроксильных групп и изменению пористой структуры коры. Свидетельством тому являются результаты исследования адсорбционной активности коры и одубины (таблице 3).

Таблица 3– Адсорбционная активность коры и одубины хвойных пород

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

Из результатов 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 в два раза адсорбционной активности по метиленовому голубому. 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 состава одубины коры хвойных пород после экстракции МЭА приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Компонентный состав одубины коры хвойных пород, % а.с.в.

Компонент	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 таблицы 4, одубина хвойных пород представляет собой лигноуглеводный комплекс. Сравнивая данные с компонентным составом исходной коры (см. таблицу 1), можно отметить, что процесс экстракции приводит к значительному удалению экстрагируемых веществ, включая полифенольные соединения и водорастворимые углеводы, что подтверждается их снижением в одубине и свидетельствует о высокой эффективности экстрагента.

Суммарное содержание полисахаридов составляет 51,3 % для одубины лиственницы и 57,09 % для сосны, что отражает относительное увеличение трудногидролизуемых углеводов после удаления растворимых компонентов. В то же время содержание негидролизуемых веществ, в основном соединения ароматической природы, в одубине лиственницы на 23,5 % выше, чем в одубине сосны, что может быть обусловлено различиями в структуре лигнина. Повышенное содержание трудногидролизуемых полисахаридов и конденсированных структур в составе остатка делает одубину потенциально перспективным сырьём для последующей переработки.

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

Биоконверсия одубины коры хвойных пород. Использование биоконверсии является эффективным способом утилизации одубины. В качестве биодеструкторов для получения кормовых продуктов использовали грибы белой гнили *Pleurotus pulmonarius* PP-3.2. Исследования проводили на комбинированных субстратах, включающих одубину сосны (ОС) и лиственницы (ОЛ) с добавлением сосновых опилок (20–50 %). Субстраты увлажняли до 65–70 %, стерилизовали при 1 атм и обогащали солями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

и Na_2HPO_4 . Культивирование проводили при 23 ± 1 °С.

Наибольшая скорость роста мицелия наблюдалась на субстрате с соотношением 60 % одубины и 40 % опилок. Эффективность действия штамма *P. pulmonarius* оценивали по изменению компонентного состава субстрата до и после культивирования (таблица 5).

Таблица 5 – Компонентный состав комбинированного субстрата до и после культивирования штамма PP-3.2 *Pleurotus pulmonarius*, % а.с.в

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

Как показали результаты исследования, в процессе твёрдофазного культивирования наблюдалось изменение состава всех компонентов субстрата. В ходе ферментации субстрата ОС+40 содержание водорастворимых веществ увеличивается в 2,05 раза, ОЛ+40 – в 1,08 раза, тогда как спирторастворимые соединения снижаются на 24,27 % и 15,73 % соответственно.

Наибольшие изменения затрагивают полисахаридный комплекс: содержание легкогидролизуемых полисахаридов уменьшается на 26,84 % (ОС+40) и 29,58 % (ОЛ+40), трудногидролизуемых – на 16,62 % и 17,31 %, соответственно. Это связано с расщеплением целлюлозы, гемицеллюлозы и пектиновых веществ до моносахаридов, происходящем под действием ферментов *P. pulmonarius*.

Негидролизуемый остаток изменяется в зависимости от состава субстрата: в субстрате ОС+40 его содержание снижается на 0,53 %, тогда как в субстрате с ОЛ+40 отмечено незначительное увеличение на 1,16 %, которое, по-видимому, связано с различиями в структурной организации лигнина

Воздействие *P. pulmonarius* не только модифицирует состав субстрата, но и обогащает его белковыми соединениями: для субстрата ОС+40 содержание их – 7,71 %, ОЛ+40 – 6,34 %. Полученный ферментированный продукт по питательной ценности сопоставим с кормовой осажаренной древесноволокнистой массой (КОВДМ), но дополнительно содержит белок, что

делает его перспективной кормовой добавкой для крупного рогатого скота.

Дополнительно были проведены исследования с *Ganoderma lucidum* Gl4-16A. В качестве субстрата использовали одубину сосны с добавлением 10 % древесной зелени сосны и 5 % цеолита. Кавитационная обработка и внесение дополнительных компонентов способствовали ускорению роста мицелия: субстрат полностью зарастал на 11-е сутки, а стационарная фаза наступала на 13-е сутки.

Активация субстрата привела к увеличению содержания водорастворимых соединений (с 3,1 % до 3,7 %) и снижению доли спирторастворимых веществ (с 5,3 % до 4,1 %), что, вероятно, обусловлено метаболической активностью гриба.

Отмечено уменьшение легкогидролизуемых (с 10 % до 8,1 %) и трудногидролизуемых (с 32,2 % до 19,7 %) полисахаридов, свидетельствующее о разложении целлюлозы и гемицеллюлоз. В результате содержание негидролизуемого остатка возросло с 36,2 % до 55,2 %.

Сравнительный анализ воздействия *P. pulmonarius* и *G. lucidum* на субстрат показал как общие, так и специфические особенности метаболической активности. Оба гриба разлагают полисахариды, увеличивают содержание водорастворимых соединений и снижают долю трудногидролизуемых компонентов. Для *G. lucidum* характерно накопление негидролизуемого остатка, что может быть связано с особенностями разложения лигнина. *P. pulmonarius*, в отличие от него, способствует белковому обогащению субстрата, что повышает его питательную ценность.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что одубина может служить эффективным сырьем для культивирования базидиомицетов. Гидродинамическая активация растительных субстратов и внесение дополнительных легкодоступных компонентов являются эффективными методами повышения их пригодности для биоконверсии.

Глава 4 Полупроизводственные испытания продуктов комплексной переработки коры хвойных. Изучение дубильных и красильных свойств растительных экстрактов. Для подтверждения практической значимости предлагаемых технологических решений и пригодности получаемых продуктов была наработана в разработанных режимах опытная партия МЭА-экстрактов и апробирована в производственных условиях ООО "МИП "ЭКОМ". Результаты полупроизводственных испытаний подтвердили высокую эффективность растительных экстрактов в качестве дубильных и красильных средств. Экстракты обеспечивали качественное дубление, способствуя улучшению прочностных характеристик кожи и повышению её устойчивости по сравнению с контролем. Показано также, что физико-механические и химические свойства мехового полуфабриката, полученного методом танинного дубления, соответствуют требованиям ГОСТ 4661-76 для хромового дубления, за исключением температуры сваривания, что подтверждает высокую технологическую пригодность МЭА-экстрактов для кожевенно-мехового производства.

Помимо кожевенно-мехового производства, была проведена оценка красящей способности МЭА-экстрактов по отношению к текстильным волокнам. Экстракты продемонстрировали хорошее сродство к шерстяным волокнам, обеспечивая равномерное и стойкое окрашивание. Полиамидные и хлопковые волокна также тонировались, однако окраска была менее насыщенной. При этом оттенки цветов совпадали для волокон разного состава, но различались по интенсивности, что позволяет окрашивать смесовые ткани с содержанием полиамида и хлопка до 10 %.

Таким образом, МЭА-экстракты могут рассматриваться как перспективное и экологически безопасное средство для обработки кожевенных и меховых полуфабрикатов, предлагая альтернативу традиционным методам дубления и окрашивания в кожевенно-меховой и текстильной промышленности.

Испытания кормового продукта. Для оценки пригодности одубины для получения кормового продукта была наработана опытная партия, условия получения приведены в главе 2 настоящего автореферата. Испытания проводили на телятах черно-пестрой породы в возрасте 3–4 месяцев. Исследуемый кормовой продукт вводили в кормосмесь с 3-месячного возраста в количестве 15 % от суточного рациона.

Установлено, что его добавление способствовало увеличению прироста живой массы. При постановке на опыт средняя масса телят составляла 48,2 кг. Через месяц в контрольной группе прирост был 15,7 кг, в опытной – 24,5 кг (+56,0 %). К концу эксперимента масса телят достигла 63,9 и 72,7 кг соответственно.

При этом все биохимические показатели крови у опытных телят, кроме общего кальция (ниже нормы на 0,74 мг/%), соответствовали физиологическим значениям, что свидетельствует о хорошем обмене веществ в организме. Следует отметить, что в контрольной группе все параметры были ниже нормы.

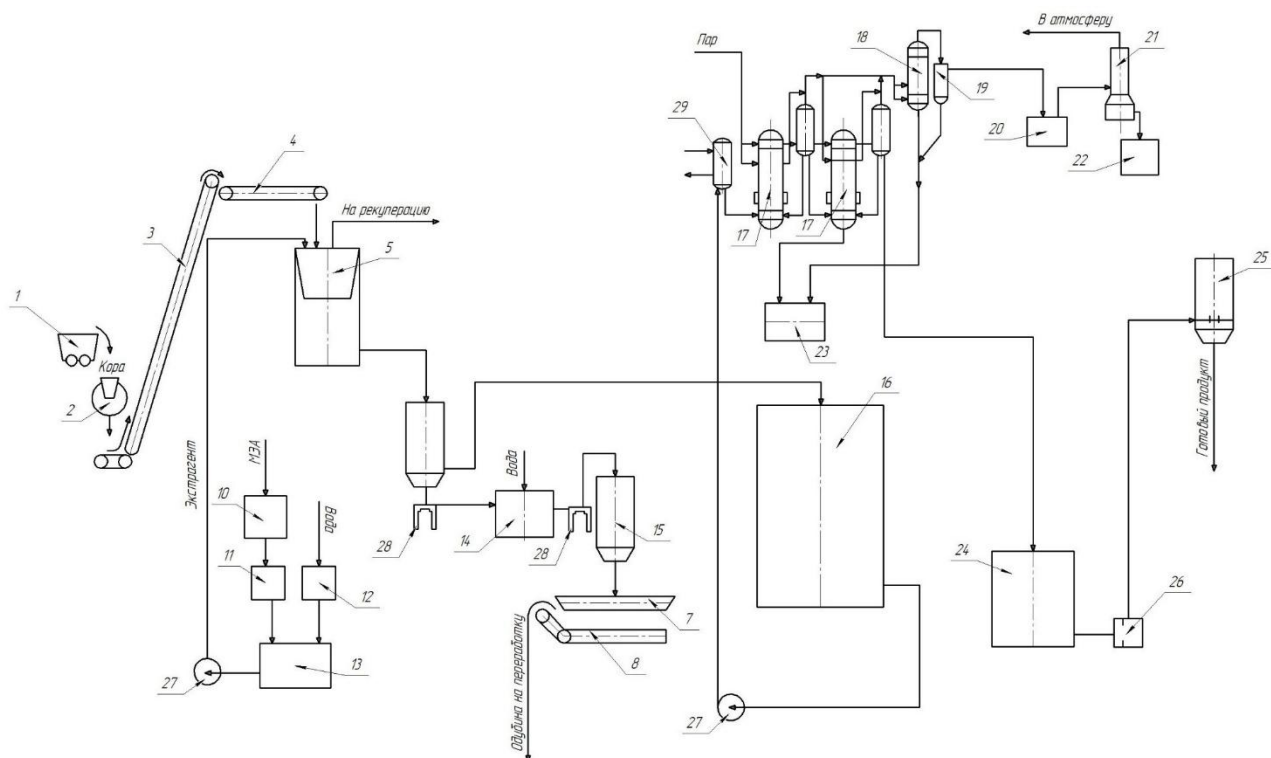
Таким образом, включение кормового продукта в рацион повышает прирост живой массы и улучшает метаболические процессы у телят и подтверждает перспективность использования одубины для получения кормовой добавки.

Глава 5 Технология комплексной переработки коры хвойных пород.

В результате проведенных исследований предложена схема получения жидкой формы дубильного экстракта с использованием раствора МЭА (рис. 3).

Воздушно-сухую кору измельчают на дезинтеграторе (2). С помощью ковшевого элеватора (3) щепы поступает на транспортер (4), откуда подается в экстрактор (5). Вода и МЭА через объёмные мерники (11, 12) поступают в ёмкость для приготовления экстрагента (13), снабжённую рубашкой для подогрева. Готовый экстрагент насосом (27) подается в экстрактор.

Процесс экстракции веществ в экстракторе (5) идет при гидромодуле 14 и температуре 90-95 °С, в течение 5 ч. Затем экстракт подается в центрифугу (6) для разделения жидкой и твердой фаз. Жидкая фаза-экстракт направляется в сборную ёмкость (16), а твердый остаток поступает на вторую стадию – промывки горячей водой в аппарат кавитационного типа (14), где в течение



- 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 мерник; 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 – ресивер; 21 – скруббер; 22 – сборник; 23 – барометрический конденсатор смешивания; 24 – сборник экстракта; 25 – фасовочная установка; 26, 27 – насос; 28 – компрессор

Рисунок 3– Аппаратурно-технологическая схема получения жидкого дубильного экстракта с использованием водного раствора МЭА

получается идет процесс промывки (гидромодуль –10). Промывочные воды объединяются в сборной ёмкости (16) с экстрактом первой стадии. Одубина с помощью транспортеров (7 и 8) идет на выгрузку для дальнейшей переработки.

Объединенный экстракт с концентрацией СВ 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 конденсатора-холодильника (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, может использоваться в кожевенной и текстильной промышленности. В зависимости от технологии дубления экстракт применяют и как для окуночного, так и для

намазного дубления.

Для переработки одубины могут использоваться базидиальные и микроскопические грибы, в зависимости от получаемого продукта. В данной работе предлагается переработка одубины с целью получения кормового продукта, обогащенного белковыми веществами.

Для этого используются базидиальные грибы, в частности *Pleurotus pulmonarius* (Fr.) Quel (штамм РР-3.2). Основным субстратом для культивирования служит одубина, в которую при необходимости добавляют дополнительные компоненты: отработанную древесную зелень, древесные опилки, цеолит и другие минеральные компоненты.

Перед инокуляцией субстрат увлажняют до 70 %, добавляя минеральные соли ((NH₄)₂SO₄ и Na₂HPO₄), после чего подвергают глубокой стерилизации. По окончании стерилизации субстрат охлаждают и вносят засевную культуру.

Твердофазное культивирование проводится в термостатируемых камерах при температуре 25 °С с соблюдением стерильности воздуха и поддержанием оптимальной влажности. Длительность процесса составляет 13–21 сут. По завершении ферментации полученный продукт высушивают, измельчают, фасуют и упаковывают в полиэтиленовые мешки.

Ферментированный продукт, содержащий не менее 4 % белка, используется в качестве кормовой добавки, в частности при вскармливании молодняка крупного рогатого скота.

Проведенные технико-экономические расчеты подтвердили эффективность комплексной переработки коры хвойных пород по предложенной технологии. Рентабельность производства составляет 36,2 %, а предполагаемый срок окупаемости три года

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 – 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 $55,4 \pm 2,3$ %, содержание флавоноидов – $36,6 \pm 1,1$ %, доброкачественность – $66,0 \pm 2,5$ %. Для коры лиственницы выход экстрактивных веществ равен $53,7 \pm 0,1$ %, содержание флавоноидов – $31,1 \pm 1,5$ %, доброкачественность – $63,7 \pm 2,1$ %.

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

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. 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.] // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 2. – С. 80-87 (автора 0,25 п.л.).

2. Комплексная переработка коры лиственницы сибирской с использованием моноэтаноламина. Сообщение 2. Микробиологическая переработка одубины / **В. С. Федоров**, Т. В. Рязанова, О. О. Мамаева [и др.] // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 3. – С. 82-89 (автора 0,25 п.л.).

3. Эффективность использования в рационах телят кормового продукта на основе отходов деревообработки сосны обыкновенной / В. П. Короткий, Ю. Н. Прытков, А. А. Кистина, Е. Б. Славцов, Т. В. Рязанова, **В. С. Федоров**, В. А. Рыжов // Зоотехния. – 2024. – № 3. – С. 20-23 (автора 0,04 п.л.).

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science:

4. 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. AGRITECH-VIII 2023. – 2023. – Vol 390. – P. 05038 <https://doi.org/10.1051/e3sconf/2023390050378> (автора 0,19 п.л.)

5. 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.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 15, № 1. – С. 90-101 (автора 0,38 п.л.).

6. Fedorov, V. S. Bark of Siberian Conifers: Composition, Use, and Processing to Extract Tannin / **V. S. Fedorov**, T. V. Ryazanova // Forests. – 2021. – Vol. 12, №. 8 (автора 0,50 п.л.).

Некоторые труды в прочих изданиях:

7. Федоров, В. С. Кора хвойных пород. Химический состав и направления использования / **В. С. Федоров**, Т. В. Рязанова // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф., – СПб.: СПбГЛТУ им. С. М. Кирова, 2023. – С. 493–496 (автора 0,12 п.л.).

8. Федоров, В. С. Комплексная переработка коры сосны обыкновенной с использованием моноэтаноламина / **В. С. Федоров**, Т. В. Рязанова // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России : материалы XIX Всерос. (нац.) науч.-техн. конф. – Екатеринбург: УрГЛТУ, 2023. – С. 893–897. (автора 0,31 п.л.).

9. Федоров, В. С. Биоконверсия отходов окорки хвойных пород под воздействием *Pleurotus pulmonarius* / **В. С. Федоров**, О. О. Мамаева // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф. – Томск : Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2023. – Т. 2. – С. 257–258 (автора 0,06 п.л.).

10. Федоров, В. С. Переработка коры хвойных с получением дубильных

экстрактов / **В. С. Федоров**, Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование : материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. – Улан-Удэ: Вост.-Сиб. гос. ун-т технологии и упр., 2022. – С. 27–34. – DOI 10.53980/9785907599079_27 (автора 0,25 п.л.).

11. Федоров В. С. Использование послеэкстракционного остатка коры хвойных в качестве субстрата для биоконверсии / **В. С. Федоров**, Т. В. Рязанова // Решетнёвские чтения : материалы XXVIII Междунар. науч.-практ. конф. – Красноярск: СибГУ им. акад. М. Ф. Решетнёва, 2024. – С. 907–909 (автора 0,09 п.л.).

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. Тютюковой** 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.