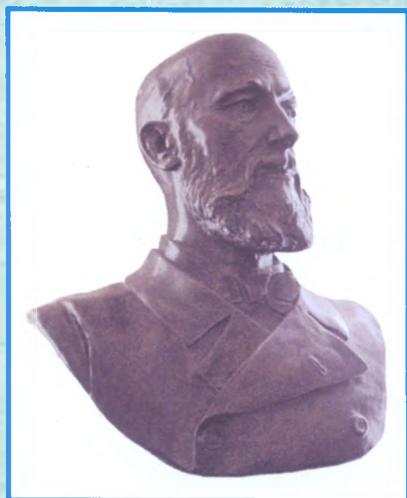


Бутлеровские сообщения



2022. Том 70. №4-6

ISSN 2074-0212

русскоязычная печатная
версия с 2009 года

Международная версия нашего журнала с 2021 года
преобразована в три независимых Online журнала:

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

International Edition in English from 2009 (Print):
Butlerov Communications



ISSN 2074-0948

Исследование компонентного состава водных экстрактов из отходов переработки хвойной древесины

© Демьянцева^{1*} Елена Юрьевна, Смит² Регина Анатольевна, Петрова³ Екатерина Анатольевна, Якубова³ Ольга Сергеевна, Диева¹ Алина Дмитриевна, Барина¹ Евфросинья Ивановна

¹ Кафедра физической и коллоидной химии; ² Межкафедральная лаборатория физико-химических методов исследования; ³ Кафедра общей и неорганической химии. Высшая школа технологий и энергетики. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. ул. Ивана Черных, 4. г. Санкт-Петербург, 198095. Россия.

Тел.: ¹+7 (921) 744-34-30; ²+7 (904) 638-37-57; ³+7 (981) 707-91-41.

E-mail: ¹demyantseva@mail.ru ; ²zz1234567@yandex.ru ; ³ilonichka3377@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: древесная зелень, кора, танины, экстракция, Tween-80, полиоксиэтиленсорбитан моноолеат.

Аннотация

Увеличение степени безотходности любого предприятия и повышение его экологизированности является основной задачей устойчивого развития отрасли. Так, при переработке древесного растительного сырья появляется значительное количество отходов (в частности зелень и кора), богатых ценными веществами, выделению которых в настоящее время уделяется достаточно мало внимания. Для более качественной комплексной переработки древесных отходов перспективным представляется применение поверхностно-активных веществ для экстракции биологически активных веществ из хвои сосны, ели и лиственницы, а также коры сосны. В работе методом горячей и холодной водной экстракции (в отсутствие и присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества полиоксиэтиленсорбитана моноолеата, Tween-80) были выделены экстракты водорастворимых веществ хвои и проанализирован их компонентный состав. Установлено, что добавка неионогенного поверхностно-активного вещества неоднозначно влияет на выделение водорастворимых веществ уменьшая содержание пектина и арабиногалактана в экстрактах хвои лиственницы, при этом содержание этих веществ в экстрактах из хвои сосны возрастает. В случае хвои ели при эмульсионной экстракции наблюдается уменьшение выхода пектина при увеличении количества арабиногалактана. Обнаружено, что в присутствии Tween-80 увеличивается срок хранения экстрактов. Введение Tween-80 при горячей водной экстракции коры сосны показало увеличение выхода водорастворимых экстрактивных веществ (таннинов) до 15% за счёт проявления своих поверхностных и солюбилизационных свойств. Это говорит о перспективности использования данного поверхностно-активного вещества для переработки как хвои, так и коры сосны с извлечением ценных биологически активных веществ.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А., Петрова Е.А., Якубова О.С., Диева А.Д., Барина Е.И. Исследование компонентного состава водных экстрактов из отходов переработки хвойной древесины.

Бутлеровские сообщения. 2022. Т.70. №6. С.81-86. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-81

или

Elena Yu. Demyantseva, Regina A. Smit, Ekaterina A. Petrova, Olga S. Yakubova, Alina D. Dieva, Evfrosinia I. Barinova. Investigation of the component composition of aqueous extracts from coniferous wood waste. *Butlerov Communications.* 2022. Vol.70. No.6. P.81-86. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-81 (Russian)

Введение

Комплексное использование биомассы древесины является актуальной задачей повышения степени безотходности производства для обеспечения устойчивого развития отрасли. В настоящее время деревообрабатывающая и лесохимическая промышленности используют только 50% биомассы древесины, а остальные 50% утилизируют как отходы. В нашей стране ежегодно образуется порядка 80 млн. м³ древесных отходов, из которых используются лишь 40% [1, 2].

Остальные 60% ссыпаются в «отвалы», которые образуются на каждом предприятии. Отходы лесозаготовки (хвоя и листья) практически не используются ввиду их технической и экономической недоступности. Затраты на сбор, обработку и транспортировку данного сырья часто превышают стоимость готовой продукции [1]. Такие отходы обычно остаются на лесосеке [2].

Биоэкономика возобновляемых лесных ресурсов предполагает применение всей биомассы дерева, в частности переработка древесных отходов, образуемых в процессе заготовки древесины и её переработки. Древесина хвойных пород является лидером по количеству образовавшихся отходов, являющихся потенциальным источником биологически активных веществ. Кора и хвоя богаты важными экстрактивными веществами (арабиногалактан, танины и т.д.), являющихся ценным сырьём для производства многих лекарственных препаратов и другой продукции [3].

Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных данных, посвященных переработке и изучению компонентов древесной зелени и коры, до сих пор отсутствуют универсальные и оптимальные технологии экстракции ценных биологически активных веществ, что позволит снизить количество отходов целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности. Поверхностно-активные вещества зарекомендовали себя как универсальные добавки на различных стадиях переработки растительного сырья для снижения экологического давления, борьбы с проблемой смоляных затруднений, а также повышения степени извлечения сульфатного мыла из отработанных варочных растворов [4, 5].

Целью работы было изучение влияния неионогенного ПАВ на извлечение биологически активных веществ из древесной зелени и коры хвойных пород древесины (лиственницы сибирской, ели европейской, сосны обыкновенной) произрастающих в Северо-Западном регионе.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись древесная зелень хвойных пород, произрастающих на территории парка Сосновка г. Санкт-Петербурга (лиственница сибирская, ель европейская и сосна обыкновенная – класс хвойных *Pinales*) и кора сосны. Необходимые для исследования растения были отобраны в естественных условиях. Заготовку сырья осуществляли в начале октября. Для улучшения выделения экстрактивных веществ применяли неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) Tween-80 (полиоксиэтилensorбитан моноолеат) в количестве 1% от массы экстрагента (воды).

Для выделения танинов из коры (без разделения на луб и ритидом) использовали методы холодной экстракции водой в аппарате Сокслета и горячей водной экстракции. Количество танинов определяли гравиметрически и методом перманганатометрии Левенталья в модификациях Токлая и Курсанова [6, 7]. Экстрактивные вещества древесной зелени (хвои) получали методом горячей экстракции водой.

Количество аскорбиновой кислоты в хвое определяли согласно [8], водорастворимого пектина по [9]. Арабиногалактан количественно выделяли осаждением ацетоном, добавляемым в количестве, 1,5кратно превышающем объём водного экстракта) в присутствии хлорида натрия в количестве 0.3% от водного экстракта [10].

Результаты и их обсуждение

Экстракционные водные системы для переработки древесных отходов являются перспективной технологией экологизированного производства [11]. В работах Кучина А.В. и Кармановой Л.П. [11-14] установлено, что при действии на древесную зелень пихты водного раствора гидроксида натрия в экстракт переходят соли смоляных и жирных кислот, которые, обладая поверхностно-активными свойствами, образуют эмульсии, что способствует извлечению нейтральных веществ.

Для улучшения диффузии при экстракционном выделении водорастворимых веществ из древесной зелени возможно введение ПАВ. Выбор неионогенного ПАВ Tween-80 обусловлен его низким классом опасности, нетоксичностью, биоразлагаемостью. В табл. 1 представлены результаты экстрагирования образцов древесной зелени в отсутствие и присутствии ПАВ.

При добавлении ПАВ в экстракционную среду снижается натяжение на границе раздела фаз и ускоряется диффузия экстрагента, что приводит к увеличению выхода водорастворимых экстрактивных веществ в раствор. Наибольшее влияние Tween-80 оказал на извлечение водорастворимых веществ из хвои лиственницы, что, вероятно, связано со строением древесины. Лиственница обладает средней плотностью 550-740 кг/м², в то время как плотность ели и сосны ~540 кг/м² и меньше.

Табл. 1. Содержание сухих водорастворимых экстрактивных веществ в экстрактах из хвои

Образец хвои	Содержание сухих водорастворимых веществ, % к абсолютно сухой (а.с.) хвое	
	Водный экстракт	Экстракт с добавлением Tween-80
Сосна	11	29
Ель	21	43
Лиственница	19	52

Был определён компонентный состав полученных экстрактов (рисунок).



Рисунок. Компонентный состав экстрактов хвои ели, сосны и лиственницы, полученных в условиях горячей экстракции водой в отсутствие и присутствии Tween-80

Наибольшее содержание арабиногалактана обнаружено в водном экстракте лиственницы. Однако присутствие Tween-80 при экстракции снижает его содержание, а в экстрактах из хвои ели и сосны – повышает. Больше содержание пектина обнаружено в водном экстракте ели, но добавление ПАВ при экстрагировании уменьшило его содержание в экстракте, как и в случае лиственницы. В хвое сосны наблюдается обратная ситуация – при добавлении ПАВ содержание пектина в экстракте резко возрастает. Таким образом, выявлено, что добавка неионогенного ПАВ неоднозначно влияет на выделение водорастворимых веществ. По-видимому, это связано с тем, что водорастворимые вещества переходят в солюбилизированное состояние (образуют прочный гидратированный солюбилизационный комплекс) и выделить их данным методом затруднительно. Аскорбиновой кислотой в основном богата ель, причём присутствие Tween-80 незначительно увеличило её извлечение из всех видов исследуемого сырья.

В ходе исследования было замечено, что добавка Tween-80 при экстракции увеличивает срок хранения экстрактов, особенно выделенных из древесной зелени лиственницы, что позволит снизить количество дополнительно вводимых консервантов при производстве различных продуктов на основе полученных систем. По-видимому, полиоксиэтиленсорбитан моноолеат способствует лучшей растворимости арабиногалактана за счет его солюбилизации, в результате которой происходит стимуляция роста макрофагов, действующих на патогенные микроорганизмы. Наблюдаемая фагоцитарная активность происходит за счет разветвленности макромолекул и большого количества галактозных групп арабиногалактана [15].

Широкое использование древесины сосны как в деревообрабатывающей, так и в целлюлозно-бумажной промышленности, подразумевает образование избыточного количества коры, являющегося обременительным отходом, хотя она является источником дубильных веществ (в частности танинов), используемых для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. На долю водорастворимых веществ в коре приходится порядка 15-20%. Важнейшими компонентами водных экстрактов коры являются углеводы, танины, красители и гликозиды [16]. Одним из наиболее широко используемых видов древесного сырья является сосна обыкновенная, занимающая второе место после лиственницы по распространенности в России [17].

В работе было проанализировано количественное содержание танинов после экстракции водой в отсутствие и присутствии ПАВ. Результаты представлены в табл. 2.

Табл. 2. Содержание танинов в экстрактах

Экстрагент	Растворитель	Выход водорастворимых веществ (сухой остаток), % от а.с.коры	Содержание танинов в сухом остатке, %
Горячая экстракция	Вода	4.2	49.2
	Вода + Tween-80	5.1	64.4
Холодная экстракция	Вода	3.5	49.4
	Вода + Tween-80	4.3	53.1

Наибольшее содержание танинов наблюдается в растворе, полученном после проведения экстракции в присутствии Tween-80 (содержание танинов в экстрактах увеличивается на 15%). По-видимому, как и в случае с древесной хвоей, полиоксизтиленсорбитан моноолеат проявляет поверхностные и солюбилизационные свойства, благодаря которым увеличивается степень извлечения танинов.

Заключение

Результаты работы демонстрируют возможность использования одних и тех же веществ (в частности полиоксисорбитана моноолеата) для оптимизации процессов комплексной переработки отходов (древесной зелени и коры) деревообрабатывающих предприятий из хвойного древесного сырья, произрастающего в Санкт-Петербурге и Северо-Западном регионе, с перспективой получения ценных биологически активных веществ для медицины, сельского хозяйства, косметической и пищевой промышленности.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications C* [18].

Выводы

1. Установлено, что введение поверхностно-активного вещества (полиоксисорбитана моноолеата, Tween-80) к водным экстракционным системам, предназначенным для обработки хвои и коры, приводит к интенсификации выделения ценных веществ.
2. Введение полиоксисорбитана моноолеата при водной экстракции древесной зелени различных хвойных пород древесины приводит к увеличению содержания в них арабиногалактана в случае ели и сосны.
3. Показана перспективность использования Tween-80 для комплексной переработки отходов сосны. Наблюдается увеличение содержания танинов в водных экстрактах древесной зелени различных хвойных пород древесины с добавлением Tween-80 на 5-15% в зависимости от способа экстракции.

Литература

- [1] Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования. *Инженерный вестник Дона*. 2015. Т.2. №2. С.81-94.
- [2] Костылева С.В. Экономические и экологические аспекты комплексного использования отходов лесопереработки (на примере Иркутской области). *Вестник Омского университета. Серия «Экономика»*. 2016. Т.3. С.184-193.
- [3] Никонова Н.Н., Хуршайнен Т.В., Кучин А.В. Нейтральные компоненты эмульсионного экстракта из древесной зелени сосны. *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т.68. №12. С.128-136. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-12-128.
- [4] Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С., Филиппов А.П. Особенности солюбилизирующего действия амфифильных соединений при обессмоливании целлюлозы. *Изв. высш. учеб. завед. Лесной журнал*. 2021. №1. С.180-191. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-1-180-191
- [5] Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Филиппов А.П., Смит Р.А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно-активного вещества. *Изв. высш. учеб. завед. Лесной журнал*. 2019. №6. С.224-232. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.6.224
- [6] Орлова А.А., Повыдыш М.Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье. *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С.29-45. DOI:10.14258/jcprm.2019045459

- [7] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: «Экология». 1991. 320с.
- [8] Коношина С.Н. Основные методы анализа биологически активных веществ в пищевых продуктах. *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. по актуальным проблемам в области биотехнологии Рациональное использование сырья и создание новых продуктов биотехнологического назначения.* 2018. С.194-196.
- [9] Типсина Н.Н., Типсин Э.А., Батура Н.Г. Пектины из хвойных пород деревьев. Перспективы их использования в пищевой промышленности. *Вестник КрасГА.* 2014. №12. С.231-232.
- [10] Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Наумов В.В., Руленко И.А., Гаврилова Т.Ф., Хвостова А.И. *Патент РФ № 2040268.* Способ получения арабиногалактана. 1995. Бюл. №21.
- [11] Карманова Л.П., Кучин А.В., Кучин В.А. Химическая переработка древесной зелени пихты – основа технологий получения биологически-активных веществ. *Изв. высш. учеб. завед. Химия и химическая технология.* 2005. Т.48. №2. С.3-11.
- [12] Карманова Л.П., Королева А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычев Р.Л., Кучин А.В. Выделение липидов из хвойной зелени. *Труды Коми научного центра УрО РАН.* 1996. №144. С.53-60.
- [13] Кучин А.В., Карманова Л.П., Королева А.А. *Патент РФ № 2089208.* Способ выделения липидов. 1997.
- [14] Кучин А.В., Карманова Л.П., Королева А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычев Р.Л. *Патент РФ 2117487.* Эмульсионный способ выделения липидов. 1998.
- [15] Бабкин В.А., Иванова С.З., Федорова Т.Е., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В. Научные основы технологии комплексной переработки биомассы лиственницы. *Химия растительного сырья.* 2007. №3. С.9-21.
- [16] Ушанова В.М., Степень Р.А., Репях С.М. Переработка древесных отходов хвойных деревьев. *Химия растительного сырья,* 1998. №2. С.17-23.
- [17] Рязанова Т.В., Тюлькова Ю.А. Характеристические параметры процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором. *Химия растительного сырья.* 2011. №4. С.49-52.
- [18] Elena Yu. Demyantseva, Regina A. Smit, Ekaterina A. Petrova, Olga S. Yakubova, Alina D. Dieva, Evfrosinia I. Barinova. Investigation of the component composition of aqueous extracts from coniferous wood waste. *Butlerov Communications C.* 2022. Vol.3. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-7

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-C/22-3-2-7

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-7

**Investigation of the component composition
of aqueous extracts from coniferous wood waste**

Elena Yu. Demyantseva,^{1*} Regina A. Smit,² Ekaterina A. Petrova,³
Olga S. Yakubova,³ Alina D. Dieva,¹ Evfrosinia I. Barinova¹

¹⁾ Physical Chemistry Division; ²⁾ Interdepartmental Laboratory of Physical and Chemical
Research Methods; ³⁾ General and Inorganic Chemistry Division Higher School
of Technology and Engineering, Saint-Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Ivana Chernikh St., 4, Saint-Petersburg, 198095, Russia.

Phone: ¹⁾ +7 (921) 744-34-30; ²⁾ +7 (904) 638-37-57; ³⁾ +7 (981) 707-91-41.

E-mail: ¹⁾ demyantseva@mail.ru ; ²⁾ zz1234567@yandex.ru ; ³⁾ ilonichka3377@mail.ru

*Supervising author; *Corresponding author

Keywords: needle, bark, tannin, extraction, Tween-80, polyoxyethylene sorbitan monooleate.

Abstract

Design of nonwaste technology of all factories and reduction of environmental impact is the main target of the industry sustainable development. Currently, little attention is pay to extraction of valuable substances during the processing of waste wood plant materials (in particular, needles and bark). The usage of surfactants for the extraction of biologically active substances from needles and bark of pine, spruce and larch seems promising for complex processing of wood waste. At the present work, extracts of water-soluble substances of needles were isolated by hot and cold water extraction (in the absence and presence of polyoxyethylene sorbitan monooleate, Tween-80) and their component composition was analyzed. It is found that the addition of nonionic surfactant have ambiguous effect on the extraction of water-soluble substances. At the same time, the content of pectin and arabinogalactan in extracts of larch needles decreases, while the content of these substances in extracts from pine needles increases. In the case of spruce needles, a decrease in the yield of pectin is observed with an increase in the amount of arabinogalactan during emulsion extraction. It has been found that the shelf life of extracts is increased in the presence of Tween-80. Addition of Tween-80 during spruce bark hot water extraction showed increased yield of water-soluble extractives (tannins) up to 15% due to exhibiting its surface and solubilization properties, which indicates the prospects of using this surfactant for pine needles and bark processing with the extraction of valuable biologically active substances.

The output for citing the English version of the article:

Elena Yu. Demyantseva, Regina A. Smit, Ekaterina A. Petrova, Olga S. Yakubova, Alina D. Dieva, Evfrosinia I. Barinova. Investigation of the component composition of aqueous extracts from coniferous wood waste. *Butlerov Communications C*. 2022. Vol.3. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-7