

Продукты глубокой химической переработки биомассы лиственницы. Технология получения и перспективы использования

В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, С. З. Иванова, Н. В. Иванова, Е. Н. Медведева,
Ю. А. Малков, Н. Н. Трофимова, Т. Е. Фёдорова

ВАСИЛИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БАБКИН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии древесины Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН). Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

ЛЮДМИЛА АНДРЕЕВНА ОСТРОУХОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

СВЕТЛАНА ЗАХАРОВНА ИВАНОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

НАДЕЖДА ВИКТОРОВНА ИВАНОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА МЕДВЕДЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ МАЛКОВ — главный специалист ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химическая технология древесины.

НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ТРОФИМОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

ТАТЬЯНА ЕВГЕНЬЕВНА ФЕДОРОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Область научных интересов: химия древесины, химия природных соединений.

664033 Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского СО РАН,
тел./факс (395-2)51-14-27, E-mail babkin@iriokh.irk.ru

Комплексная безотходная технология переработки биомассы лиственницы сибирской и даурской разрабатывается в течение ряда лет в лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН. Предложенная ранее схема переработки древесины и коры лиственницы предполагает получение широкого набора практически значимых и биологически активных продуктов [1].

Выделение из биомассы дерева в чистом виде новых природных соединений, установление их химической структуры — это фундаментальная задача химии древесины.

Определение функции выделенных веществ в живом дереве, установление путей их биосинтеза, биологической активности дают возможность не только глубже понять процессы, происходящие в живой природе, но и предложить направление и способы практического применения экстрактивных веществ древесины, оценить экономическую целесообразность их использования.

Задачи по исследованию процесса экстракции двухфазной системой растворителей древесины и коры лиственницы, основной лесообразующей породы Сибири и Дальнего Востока, являются весьма актуальными. Это направление предполагает изучение кинетики процесса извлечения экстрактивных веществ из

биомассы лиственницы, определение коэффициентов диффузии и массопередачи, исследование физико-химических характеристик процесса переноса, его природы и механизма извлечения экстрактивных веществ из биомассы дерева, создание математической модели процесса экстракции.

Биологически активные вещества древесины лиственницы

Древесина лиственницы содержит до 4,5% флавоноидов, которые представлены однотипными по химическому строению соединениями с преобладающим (более 80%) содержанием дигидрокверцетина (ДКВ) [1]. Два других флавоноида, дигидрокемпферол и нарингенин, являются биогенетическими предшественниками ДКВ. В минорных количествах обнаружены также кверцетин и кемпферол [2].

Такое распределение компонентов наблюдается только для лиственниц сибирских пород — сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii*, Rupr.). Например, в ядровой древесине европейской лиственницы (*L. europaea* Decidua) на долю ДКВ приходится только 25%, в то время как дигидрокемпферол составляет 60% [3]. В лиственнице, произ-

растающей в Новой Зеландии, соотношение ДКВ и дигидрокемпфера равно 5:6 [4].

Дигидрокверцетин (таксифолин) — 2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)4*H*-1-бензопиран-4-он — относится к довольно ограниченной по числу представителей группе флаванолов и отличается широким спектром биологической активности. Структурная формула дигидрокверцетина представлена на рис. 1.

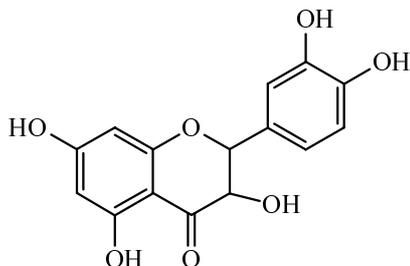


Рис. 1. Дигидрокверцетин

Дигидрокверцетин — основное флавоноидное соединение древесины лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина, его содержание составляет до 3,5% от массы абсолютно сухой древесины. Дигидрокверцетин впервые обнаружен в древесине дугласовой пихты в конце 40-х годов [5]. К настоящему времени установлено, что это соединение распространено довольно широко, но его промышленное получение возможно только из древесины лиственницы сибирской и даурской благодаря высокому содержанию и особенностям качественного и количественного состава экстрактивных веществ этих пород. Технология получения этого ценного биологически активного соединения разработана в 90-е годы в нашей лаборатории [6].

Биогенетическое родство, близость химического строения, физико-химических и фармакологических свойств биофлавоноидных компонентов лиственницы при явном преобладании ДКВ позволили получить по разработанному нами способу фитопрепарат Диквертин, содержащий более 90% ДКВ. Медицинские исследования и разработка нормативной документации проводилась совместно с сотрудниками ГУП ПЭЗ «ВИЛАР» и Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова [7].

Проведенные доклинические и клинические испытания нового препарата показали, что ДКВ, обладая свойствами мощного природного антиоксиданта, проявляет также:

- капилляропротекторную активность (превосходит ангиопротекторный эффект кверцетина в 3—5 раз),
- противовоспалительную активность,
- гастро- и гепатопротекторную активность (способен выводить токсины из печени),
- радиопротекторную активность (ДКВ предохраняет организм от вредного воздействия ионизирующего излучения, выводит радионуклиды),
- гиполипидемическую активность (препарат вызывает существенное снижение концентрации липопротеидов в сыворотке крови).

При изучении безопасности ДКВ в острых и хронических опытах на разных видах лабораторных жи-

вотных установлено, что он является малотоксичным препаратом, не влияет на репродуктивную функцию животных, не обладает мутагенными, эмбриотоксическими, иммунотоксическими и алергизирующими свойствами [7].

Клинические испытания показали, что у больных с бронхо-легочными заболеваниями ДКВ способствует более быстрому исчезновению катаральных явлений и отечности бронхов, более полному восстановлению функциональных показателей внешнего дыхания. При лечении ишемической болезни сердца наблюдается улучшение работы сердца, что проявляется в уменьшении и исчезновении признаков ишемии миокарда, восстановлении сердечного ритма. Ученые Томского института фармакологии экспериментально установили, что ДКВ в комплексе с аскорбиновой кислотой оказывает существенное влияние на реологические свойства крови, выражающееся в снижении остроты проявления синдрома повышенной вязкости крови при ишемии мозга [8].

Проведены клинические испытания в офтальмологии. ДКВ применяли у больных глаукомой и при ретинопатии различной этиологии. Установлено, что ДКВ, ингибируя свободнорадикальные процессы перекисного окисления липидов в биомембранах, стабилизирует клеточные мембраны, нормализует проницаемость капилляров, тормозит развитие дистрофических и склеротических изменений в тканях. У всех больных отмечается повышение остроты зрения, улучшение чувствительности и проводимости зрительного нерва, уменьшение дефицита полей зрения. Таким образом, ДКВ является важным элементом базисной терапии при воспалительных, склеротических, дистрофических заболеваниях глаз, его капилляропротекторное действие способствует быстрому рассасыванию кровоизлияний и повышает сопротивляемость организма [9].

Не менее важным является применение ДКВ в качестве пищевого антиоксиданта. ДКВ зарекомендовал себя эффективным антиоксидантом по отношению к растительным маслам, животным жирам, сухому молоку, жиросодержащим кондитерским изделиям. В этом случае он также превосходит по антиоксидантному эффекту кверцетин, рутин, β -каротин и ряд синтетических антиоксидантов. Продлевает срок годности продуктов в 2—2,5 раза. Улучшает качество за счет снижения содержания продуктов окисления [10, 11].

Особое значение приобретает ДКВ в качестве биологически активной пищевой добавки, так как многолетними исследованиями был установлен лечебно-профилактический эффект пищевых продуктов с добавкой ДКВ.

При производстве дигидрокверцетина из древесины лиственницы в качестве побочного продукта выделяется значительное количество экстрактивных смолистых веществ. Суммарная фракция этих веществ, по предварительным данным, обладает высокой биологической активностью, проявляет ранозаживляющее и противоожоговое действие. Для создания медицинского препарата на основе этого комплекса, для возможности сертификации была поставлена задача как можно полнее изучить его химический состав. С этой целью смолистые вещества были разделены на отдельные фракции растворителями с возрастающей полярностью.

Установлено, что смола содержит сумму нейтральных соединений (37%), а также дитерпеновых и жирных кислот (63%). Нейтральные соединения смолы состоят из моно-, сескви- и дитерпеновых углеводов, эфиров смоляных кислот, фитостероинов и смеси дитерпеновых спиртов. Дитерпеновые спирты представлены изоцемболом, 4-эпиизоцемболом и эпиманоолом. Известно, что изоцемболом обладает свойствами гормонального регулятора роста растений [12]. Это вещество, выделенное ранее из кедра сибирского, в древесине лиственницы присутствует в виде двух стереоизомеров, различающихся конфигурацией асимметрического центра у $C_{(4)}$ (рис. 2).

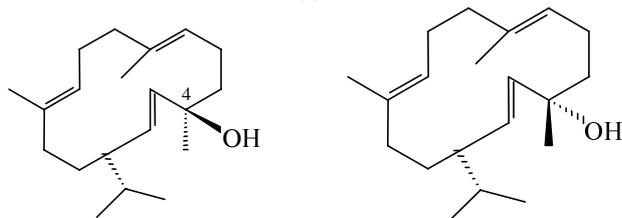


Рис. 2. Стереоизомеры изоцемброла

При изучении фенольных компонентов смолистого экстракта мы обнаружили в нем присутствие четырех соединений флавоноидной природы: дигидрокверцетина, дигидрокемпферола, нарингенина и эриодиктиола (суммарно около 7% от веса фракции).

Во фракции фенолкарбоновых кислот, выделенной из смолистого экстракта древесины, хроматографическими методами (ТСХ, БХ, ВЭЖХ) и сравнением с аутентичными образцами идентифицированы ванилиновая и феруловая кислоты.

Хроматографированием на колонке с силикагелем из смолы выделена фракция лигнанных соединений, состоящая из четырех индивидуальных представителей: кондендрин, пинорезинол, ларицирезинол и секоизоларицирезинол. Количественно преобладают ларицирезинол и секоизоларицирезинол. Следует отметить, что выделенные из древесины фенолокислоты и все лигнанные соединения имеют одинаковый гваяцильный тип замещения ароматического фрагмента, это позволяет предположить, что названные выше фенолокислоты являются генетическими предшественниками лигнанов.

Испытания биологической активности фракции смолистых веществ показали перспективность ее использования в сельском хозяйстве (регулятор роста растений) и медицине (бактерицидное и ранозаживляющее действие). В предварительных испытаниях (лабораторные и лабораторно-полевые испытания, проведенные в 1998 году Институтом цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск) установлено, что смола в виде разбавленной водной эмульсии оказывает эффективное воздействие на развитие ряда сельскохозяйственных растений, обладает спецификой воздействия на разные культуры.

Получение дигидрокверцетина сопровождается выделением полимерного соединения. Анализ УФ-, ИК- спектров, ХС сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C выделенного полимера и ДКВ, а также ацетатов этих соединений, показал их значительное сходство. Однако, при исследовании методом ВЭЖХ выявлены значительные различия в процессе распре-

деления при движении по колонке — время удерживания полимера почти в 4 раза больше, чем для ДКВ. Это позволяет предположить, что мы имеем дело с полимером, мономерной единицей которого является дигидрокверцетин.

В литературе не найдено данных о полимерах, образованных флаванолами. Известно свыше 80 представителей димерных фенольных соединений, образованных флавонами, флаванонами и флаванолами [13]. Имеются данные о бифлавоноиде, в образовании которого принимает участие молекула ДКВ — [2,2'](+)-катехин-(+)-дигидрокверцетин [14]. В димерных производных флавана углерод-углеродные связи между мономерными фрагментами в большинстве случаев осуществляются между атомом $C_{(8)}$ одного блока и атомами в различных положениях во втором блоке, чаще всего в положении $C_{(6)}$. Возможно образование углерод-углеродной связи между атомами углерода В-кольца флавоноидных блоков [13, 14].

Для установления типа межфлавоноидной связи в полимере ДКВ изучили его спектры ЯМР ^{13}C . Отсутствие изменений значений ХС сигналов атомов углерода В и С кольца мономерных блоков полимера по сравнению с таковыми для ДКВ указывает на то, что эти атомы не участвуют в образовании углерод-углеродных межфлавоноидных связей. Следовательно, связь образована атомами углерода $C_{(6)}$ и $C_{(8)}$ А-колец мономерных флавоноидных единиц, резонансные сигналы которых в спектре ЯМР ^{13}C полимера проявляются в области 112,7 и 111,5 м.д., соответственно. Сигналы атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C полимера уширены, что свидетельствует о достаточно высокой молекулярной массе этого соединения. По данным метода эбулиоскопии она равна ~ 2400. Следовательно, полимер состоит из 8 мономерных звеньев дигидрокверцетина, соединенных межфлавановой связью $C_{(6)}$ — $C_{(8)}$. Предложена его структура [15] (рис. 3).

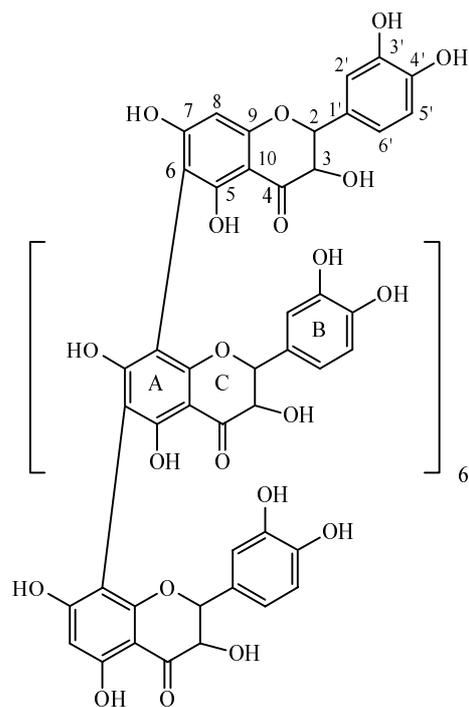


Рис. 3. Полимер дигидрокверцетина

Исходя из высокой биологической активности ДКВ, можно предположить, что его полимер также будет обладать практически полезными свойствами. Поскольку содержание полимерного соединения в древесине соизмеримо с содержанием ДКВ, то выделение его в качестве нового продукта повысит глубину переработки древесины лиственницы.

Арабиногалактан из древесины лиственницы

Благодаря значительному содержанию в растительном сырье и уникальным свойствам водорастворимый арабиногалактан (АГ) занимает особое место среди полисахаридов.

Арабиногалактан лиственницы составляет значительную часть ее биомассы. Так, ядровая древесина некоторых видов лиственницы содержит до 35% АГ [16]. Исследования этого чрезвычайно ценного продукта ведутся с середины прошлого века; ему посвящен ряд обзоров зарубежных и отечественных авторов [17–19]. Строение арабиногалактана лиственницы подробно изучено во второй половине XX в. В последние годы значительно активизировались исследования биологической активности АГ, а также влияния структурных элементов его макромолекул на их биологические функции.

Макромолекула АГ из древесины лиственницы имеет высоко разветвленное строение; главная цепь ее состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями β -(1→3), а боковые цепи со связями β -(1→6) — из звеньев галактозы и арабинозы, из единичных звеньев арабинозы, а также урановых кислот, в основном глюкуроновой.

Арабиногалактан из древесины лиственницы является чрезвычайно ценным продуктом и имеет множество разнообразных областей применения. Обладая свойствами пребиотика, он может использоваться в качестве диетической добавки в пищевой промышленности, а также в ветеринарии. Благодаря высокой иммуностимулирующей активности АГ находит применение в медицине. Хорошая клеящая способность и диспергирующие свойства позволяют применять его в целлюлозно-бумажной, фармацевтической и косметической промышленности и др. Являясь полифункциональным соединением, содержащим реакционноспособные гидроксильные, альдегидные и карбоксильные группы, арабиногалактан может быть перспективным синтоном для получения широкого ряда биологически активных веществ [18, 19].

В лаборатории химии древесины ИРИХ СО РАН создана технология получения АГ из древесины лиственницы, отличающаяся высокими технологическими и экономическими показателями. Разработанная технология позволяет получать водный экстракт полисахарида с концентрацией сухих веществ 5–10%, содержание в них арабиногалактана до 95% [1].

Для применения АГ в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности и медицине требуются очищенные концентрированные растворы или сухой продукт высокой степени чистоты.

Предложенные ранее в России и за рубежом способы очистки растворов АГ и выделения сухого продукта имеют существенные недостатки (использование ClO_2 , полиамидных сорбентов, большие объемы ЛВЖ).

Один из наиболее перспективных способов получения сухого АГ высокой степени чистоты — концентрирование экстракта методом ультрафильтрации с последующей распылительной сушкой [20]. Однако для успешного применения ультрафильтрации требуется предварительная очистка экстракта от коллоидных примесей, не удаляющихся обычным фильтрованием и резко снижающих производительность и срок службы мембран.

Одним из перспективных способов осветления водных экстрактов АГ является флокуляция с применением флокулянтов — синтетических высокомолекулярных водорастворимых полимеров. Этот метод является простым и высокоэффективным. Разработанный нами способ получения АГ высокой степени чистоты предусматривает использование флокулянта в сочетании с низкомолекулярным коагулянтом — сульфатом алюминия [21]. Применяя доступные промышленные флокулянты катионного типа, осветление экстрактов АГ можно успешно осуществлять без коагулянта [22].

Для выбора оптимальных условий осветления экстрактов АГ без коагулянта нами исследовано влияние концентрации АГ в экстракте и температуры на эффективность процесса флокуляции. Минимальные расходы флокулянта, необходимые для эффективного осветления, снижаются при повышении температуры экстракта. Эти данные согласуются с литературными [23] и объясняются снижением вязкости экстракта при повышении температуры, благодаря чему протекание процесса флокуляции облегчается. Получаемый по разработанной технологии экстракт имеет температуру 40–70 °С и оптимальную концентрацию, поэтому процесс осветления целесообразно вести без охлаждения и разбавления. Осветленные экстракты пригодны для дальнейшей очистки и концентрирования методом ультрафильтрации.

Экстрактивные вещества коры лиственницы

Кора лиственницы по своему химическому составу является уникальным и практически неисчерпаемым сырьем для получения многих ценных продуктов. По разработанной технологии переработки коры лиственницы экстракцией растворителями различной полярности из нее можно извлекать воск, антиоксидантный комплекс, танины, пектин, а оставшийся шрот использовать в качестве высокоэффективного сорбента [1].

Экстрагированный из коры воск по химическому составу является смесью эфиров алифатических кислот, насыщенных длинноцепочечных спиртов C_{20} – C_{22} и β -ситостерина, обладает биоцидными и выраженными гидрофобными свойствами. Он может быть применен в качестве поверхностных покрытий для защиты древесины и древесных материалов от вредного воздействия влаги, бактерий и грибов, поскольку обладает большим сродством к древесине и может связываться с ней более прочными силами, чем традиционно применяющиеся синтетические покрытия.

При изучении химического состава воска было установлено, что нейтральные соединения воска состоят из жирноалифатических веществ (50%) и такого же количества терпеноидов. Среди терпеноидов обнаружены эпиманоол, эпитулурозол и его эпимер, ацетат эпитулурозола и тритерпеноид ланостанового типа [24, 25]. Среди алифатических соединений преоблада-

ют насыщенные спирты состава C₂₂—C₂₄, эфиры этих спиртов и жирных кислот, а также эфиры феруловой кислоты.

Сложные эфиры феруловой кислоты встречаются чаще и содержатся в большем количестве в коре хвойных, чем эфиры *n*-кумаровой кислоты. Ранее мы сообщали о выделении из коры лиственницы сибирской алкилферулатов, содержание которых составляет ~ 0,35 % от веса абс. сухой коры [26]. Спиртовая часть эфиров представлена рядом высших *n*-алифатических спиртов C₂₀—C₂₄.

При изучении этилацетатного экстракта коры лиственницы сибирской наряду с фракцией алкилферулатов была выделена фракция алкилкумаратов. Комплексом физико-химических методов анализа установлено, что в состав сложных эфиров входит *n*-кумаровая кислота в *транс*-форме и высшие *n*-алифатические спирты с доминирующим содержанием эйкозанола [27].

Общий выход фракции восков по разрабатываемой технологии составляет 2,0—2,5% от веса сухой коры.

Разработан способ выделения из коры лиственницы фитокомплекса [28], который при предварительном тестировании в модельной системе (соевый лецитин в трис-НСI) проявил антиоксидантную активность в 1,5 раза выше, чем дигидрокверцетин.

По химическому составу этот антиоксидантный комплекс (АОК) является смесью фенолокислот и флавоноидов. Методом обращенно-фазной хроматографии (ВЭЖХ) идентифицированы кислоты: *n*-оксисбензойная, протокатеховая, ванилиновая, сиреневая, *n*-кумаровая (*цис*-, *транс*-формы), феруловая (*цис*-, *транс*-формы) и кофейная [29].

При исследовании флавоноидных соединений АОК [30] установлено, что они представлены мономерными, димерными, олигомерными и полимерными продуктами, которые находятся в биохимической взаимосвязи друг с другом. Среди мономерных продуктов идентифицированы: флаванон — нарингенин; флаванолы — дигидрокемпферол, дигидрокверцетин; флавонолы — кемпферол, кверцетин, изорамнетин; флаван-3-олы — (–)-эпиафцелехин, (+)-катехин, (–)-эпикатехин; антоцианидин — ливстинин. В составе комплекса обнаружены спирибифлавоноидные соединения [до 10% (масс.)], одно из которых — лиственол (лариксинол) — было идентифицировано ранее в коре лиственницы сибирской и даурской [31, 32].

Следует отметить, что спирибифлавоноиды — это новый класс флавоноидных соединений и к настоящему времени, кроме лариксинола (рис. 4), известно только одно аналогичное соединение, имеющее в структуре γ -лактонный цикл. Это соединение — витизинол, которое было выделено из семян винограда *Vitis amurensis* Rupr. [33]. В составе антиоксидантного комплекса обнаружен новый спирибифлавоноид, названный лариксидинолом [34].

Анализ олигомерных и полимерных фракций АОК методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹³C показал наличие диагностических сигналов спирибифлавоноидов с γ -лактонным циклом. Таким образом, олигомерные и полимерные флавоноиды АОК, вероятно, содержат в своей структуре бифлавоноидные модули спиро-типа [30].

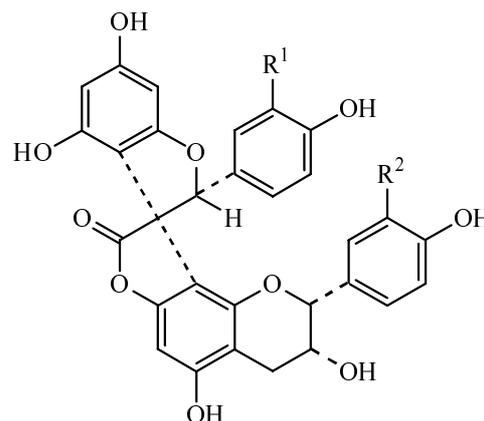


Рис. 4. Спирибифлавоноиды.

R¹ = R² = H — лариксинол; R¹ = OH; R² = H — лариксидинол; R¹ = R² = OH — витизинол

На основании токсико-фармакологических исследований, проведенных в лаборатории фармакологии Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, было выявлено, что антиоксидантный комплекс из коры лиственницы относится к IV классу малоопасных веществ. Также установлено, что АОК обладает выраженной капилляроукрепляющей активностью, превосходящей активность дигидрокверцетина в 1,2—1,4 раза; высоким гастро- и гепатозащитным эффектом при остром и профилактическом введении; достоверно увеличивает резервы системы антиоксидантной защиты организма; обладает дозозависимым стимулирующим влиянием на центральную нервную систему [35].

Охарактеризованный выше антиоксидантный фитокомплекс из коры лиственницы назван нами Пикнолар [36]. Появление на фармацевтическом рынке России нового дешевого антиоксидантного и гепатозащитного фитопрепарата создаст предпосылки вытеснения дорогостоящих синтетических и природных аналогов зарубежного производства.

Кора лиственницы содержит от 1,5 до 12,0% пектиновых веществ. Пектиновые вещества, обладая хорошими желирующими свойствами, традиционно используются в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, в фармацевтике и косметической промышленности. В настоящее время Россия испытывает серьезный недостаток в этом продукте, поскольку традиционные источники и заводы по его выделению после распада СССР оказались за рубежом. Поэтому кору лиственницы можно рассматривать как объект для промышленного производства пектинов.

В литературе также имеются сведения о биологической активности лиственничного пектина. Наравне с другими хвойными пектинами он способствует выведению из организма цезия-137, а также заметно ингибирует рост раковых клеток саркомы S-180.

В рамках разработки технологии комплексной переработки биомассы лиственницы мы исследовали классические способы выделения пектиновых веществ из растительного сырья в приложении к исследуемому объекту — коре лиственницы.

Традиционно в промышленности с целью получения высокомолекулярного желирующего пектина используется гидролиз—экстракция пектинсодержащего сырья, с последующим осаждением продукта. Известно [37], что такие параметры процесса выделения пектина, как предобработка сырья, гидромодуль, температура, продолжительность экстракции, рН среды и вид осадителя варьируют в их взаимном сочетании в зависимости от особенностей перерабатываемого сырья. Экспериментальные исследования показали, что для выделения пектиновых веществ из коры лиственницы оптимальным представляется использование в качестве экстрагента смеси оксалата аммония и щавелевой кислоты при гидромодуле 1 : 7, что приводит к выделению пектиновых веществ в количестве 2,7% от массы абсолютно сухой коры с зольностью 5,2% [38].

Целлолигниновый остаток древесины лиственницы как сырье для получения кристаллической глюкозы

После извлечения из древесины лиственницы экстрактивных веществ [1] остается целлолигниновый остаток, доля которого в биомассе составляет 50—60%. В связи с разработкой комплексной безотходной технологии переработки биомассы лиственницы становится актуальной проблема рационального использования этого остатка. Химический состав целлолигнинового остатка представлен частично обессмоленным комплексом холоцеллюлозы (с преимущественным содержанием целлюлозы) и лигнина. Кислотный гидролиз целлюлозы дает возможность получать глюкозу — ценный пищевой и медицинский продукт, выполняющий важную физиологическую роль в метаболизме живых организмов.

Накопленный экспериментальный материал позволил создать основы новой технологии получения глюкозных сиропов из целлолигнинового остатка древесины лиственницы и выделения из них кристаллической глюкозы. В рамках этой разработки была предложена лабораторная схема получения кристаллической глюкозы путем кислотного гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов (целлюлозы). Низкотемпературный гидролиз целлюлозы проводится концентрированной серной кислотой, это позволяет получать высокий выход сахаров в гидролизатах при минимальном содержании продуктов их распада. Одним из основных преимуществ предлагаемой схемы является исключение стадии нейтрализации кислоты, что позволяет значительно сократить и упростить производственный цикл.

Большой практический интерес представляет исследование способов повышения эффективности гидролиза полисахаридов целлолигнинового остатка древесины. Одним из таких способов в настоящее время является автовзрывной гидролиз, который позволяет экономично и абсолютно экологически безопасно разложить целлолигниновый материал на его составные компоненты — лигнин, гемицеллюлозу и целлюлозу [39]. Нами было проведено исследование процесса автовзрывного гидролиза целлолигнинового остатка древесины лиственницы и химическое изучение продуктов гидролиза. Данный способ предобработки древесного сырья может быть перспективен для получения кристаллической глюкозы.

При паровом взрыве происходит дезацетилирование гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты и их гидролиз до моно- и дисахаридов, частично деполимеризуется лигнин и разрушаются лигноуглеводные связи. Целлюлоза частично деструктурируется, что сопровождается уменьшением ее средней степени полимеризации и некоторым возрастанием индекса кристалличности [39]. При паровом взрывном гидролизе древесины образующиеся продукты реакции можно легко разделить на отдельные, условно чистые компоненты. Так, разделение полученных после гидролиза продуктов осуществляется путем промывания водой твердого целлолигнинового остатка. При этом в водную фракцию переходят углеводы (олигомеры и моносахариды), основную массу которых составляют продукты гидролиза гемицеллюлоз (более 90% гемицеллюлоз), а в твердом остатке остаются, главным образом, целлюлоза и лигнин.

Гидролиз целлюлозы проводили 72%-ной серной кислотой при комнатной температуре в течении 1 ч, периодически перемешивая гидролизат-массу, при этом полное растворение целлюлозы происходит уже в течении первых 15 мин. Увеличение времени гидролиза не оказывает существенного влияния на конечный выход продукта, который составляет 80—90% от массы абсолютно сухой целлюлозы.

Согласно литературным данным при низкотемпературном гидролизе целлюлозы концентрированными кислотами происходит деструкция целлюлозы с образованием водорастворимых продуктов [40]. Состав этих продуктов разнообразен и может содержать относительно высокомолекулярную часть целлюлозы (кристаллические участки целлюлозы), целлодекстрины со степенью полимеризации от 7 до 50—60, олигомеры, состоящие из 3—5 мономерных остатков, и глюкозу. Для этого продукта используется название гидратцеллюлоза, встречается и название амилоид [40].

Продукт характеризуется хорошей растворимостью в воде и в водных растворах щелочей и более низкой по сравнению с исходной целлюлозой степенью полимеризации. В ИК-спектре продукта отсутствуют полосы поглощения при 1112, 1162 см⁻¹, которые характерны для спектров высокоупорядоченной структуры целлюлозы.

Водный раствор инвертируемых полисахаридов подвергали инверсии с 0,75—1,5%-ной соляной кислотой для перевода олигомеров и целлодекстринов в мономерные сахара. Проведена оптимизация параметров процесса. Потенциальный выход глюкозы при инверсии 5%-ной серной кислотой при 100 °С в течение 5 ч составляет 1,5% в гидролизате, что соответствует выходу глюкозы 82% от массы целлюлозы.

Для получения глюкозы из водного раствора необходимо создать условия для ее кристаллизации. Процесс можно проводить как прямым методом, так и методом солевой кристаллизации [41]. Последний имеет ряд существенных преимуществ перед прямой кристаллизацией глюкозы. Суть метода заключается в том, что глюкоза имеет способность при кристаллизации образовывать с хлоридом натрия комплексное соединение состава (C₆H₁₂O₆)₂NaCl · H₂O. Это соединение обладает высокой кристаллизационной способностью, которая обуславливается, очевидно, хлоридом натрия, а также свойством при определенных услови-

ях распадаться на составляющие его компоненты — глюкозу и хлорид натрия.

Комплексное соединение глюкозы с хлоридом натрия довольно хорошо кристаллизуется из растворов относительно низкого качества, а из растворов высокого качества позволяет в большей степени исчерпывать глюкозу, чем это достигается прямой кристаллизацией.

В результате исследований было показано, что целлолигниновый остаток древесины лиственницы представляет собой «обогащенное» полисахаридами сырье, которое путем кислотного гидролиза можно перерабатывать в глюкозу. Получены опытные данные, которые положены в основу разработки технологии выделения кристаллической глюкозы из целлолигнинового остатка древесины лиственницы.

Технология комплексной переработки биомассы лиственницы

Создание технологии безотходной переработки биомассы лиственницы предполагает получение новых биологически активных природных продуктов, необходимых для удовлетворения нужд медицины, фармакологии, сельского хозяйства, парфюмерно-косметической промышленности [42]. Одновременно решаются экологические проблемы утилизации отходов деревоперерабатывающих производств.

В рамках выполнения программы по комплексной переработке биомассы лиственницы разработаны отдельные технологии получения экстрактивных веществ из древесины и коры. Создана математическая модель процессов выделения ДКВ и других экстрактивных веществ (арабиногалактана, смолы) из древесины лиственницы [43], на основе которой рассчитан материальный баланс по общим массовым расходам и по каждому компоненту в отдельности. Полученная математическая модель использовалась для оптимизации технологических процессов и синтеза оптимальной технологической схемы.

В результате проведенных экспериментальных исследований отработана последовательность и технологические режимы выделения экстрактивных веществ. Рассчитан материальный и тепловой баланс, определены основные характеристики протекания процессов экстракции и дистилляции. Синтезирована оптимальная технологическая схема, имеющая замкнутый оборот растворителя.

Предлагаемые технологии извлечения экстрактивных веществ из биомассы лиственницы отличаются от существующих высокими технико-экономическими показателями. Степень извлечения экстрактивных веществ достигает 85—95% от содержания в древесине. Потери растворителя составляют не более 1%. При этом следует отметить, что все извлекаемые вещества сохраняют свои нативные свойства и обладают высокой биологической активностью. Особенностью предлагаемой технологии является отсутствие отходов производства, замкнутый водооборот, минимальные затраты тепло- и энергоресурсов.

На основе разработанных технологий предложено создание опытной универсальной установки по переработке биомассы лиственницы. На этой установке предполагается использовать новейшие способы и технические решения, одно из которых — совмещение

процесса экстракции бинарными системами растворителей с их дистилляцией. Предлагаемая опытная универсальная установка является общей для рассматриваемых производств.

В основу установки положен модульный принцип организации производства с использованием унифицированного оборудования и однотипных технологических процессов для получения различных лесохимических продуктов. На установке предполагается перерабатывать всю биомассу лиственницы: древесины и коры. При этом извлечение конечных продуктов производится экстракцией органическим растворителем и водой с использованием одного и того же оборудования. Установка состоит из следующих модулей и узлов:

- модуль подготовки исходного сырья;
- модуль экстракции и сушки;
- модуль выделения экстрактивных веществ древесины, включающий: узел выделения ДКВ, смолы лиственничной экстракционной и узел выделения АГ;
- модуль выделения экстрактивных веществ коры, включающий: узел выделения антиоксидантного комплекса (АОК) и узел выделения воска;
- модуль получения сорбента из коры.

Опытное производство можно компоновать в нескольких вариантах, в зависимости от требуемых объемов и конечных целей производства. Данная установка позволит извлекать продукты из коры или древесины, в зависимости от потребности, на одном оборудовании.

Современное производство пищевых, медицинских и парфюмерных продуктов сопряжено с высокими требованиями к качеству выпускаемой продукции, поэтому на предлагаемой установке особое внимание необходимо обратить на методики контроля качества получаемых продуктов и отработать технологические процессы в соответствии с требованиями актуализированной нормативно-технической документации.

С целью определения экономической целесообразности создания универсальной опытной установки по переработке древесины и коры лиственницы с получением арабиногалактана, дигидрокверцетина, смолистых веществ, воска, антиоксидантного комплекса составлено технико-экономическое обоснование рассматриваемого производства.

В настоящее время до опытно-промышленного уровня доведено производство дигидрокверцетина. Комплексная технология извлечения экстрактивных веществ биомассы лиственницы разрабатывалась на основе опытной установки по выделению ДКВ. С использованием существующей экспериментальной базы были проведены исследования по отработке полупромышленной технологии получения из древесины лиственницы всех вышеперечисленных продуктов. Полученные данные позволяют утверждать о технической возможности совместного получения данных веществ на одной комплексной установке с небольшими техническими изменениями и дополнениями.

Универсальность отработанных технологий комплексной переработки биомассы лиственницы позволит достичь высоких технико-экономических показателей производства в промышленных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, № 5, с. 105—115.
2. Тюкавкина Н.А., Лаптева К.И., Девятко Н.Г. Химия древесины, 1971, т. 2, с. 137.
3. Gripenberg J. Acta chem. Scand., 1952, № 6, p. 1152.
4. Brewerton H.V. New Zeland J. Sci. and Technol., 37B, 1956, p. 626.
5. Pew J.C. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 9, p. 3031—3034.
6. Патент РФ № 2158598, Бюлл. изобр. № 31, 2000.
7. Тюкавкина Н.А., Арзамасцев А.П., Колесник Ю.А. и др. Научн. тр. НИИ Фармации Минздрава РФ, Москва, 1995, том XXXIV, с. 77—81.
8. Маслов М.Ю., Алиев О.И., Васильев А.С. и др. Межд. совещание «Физиолого-биохимические аспекты изучения лекарственных растений», Новосибирск, 1998, с. 133.
9. Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В. и др. III Межд. съезд «Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения», Санкт-Петербург, 1999, с. 233—236.
10. Патент РФ № 20032260, Бюлл. изобр. № 43—44, 1993.
11. Патент РФ № 2043030, Бюлл. изобр. № 25, 1995.
12. Ралдугин В.А., Козлов В.Е., Чекуров В.М. Химия природ. соедин., 1981, с. 733—738.
13. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993, 272 с.
14. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000, 664 с.
15. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Остроухова Л.А. и др. Химия растительного сырья, 2001, вып. 4, с. 21—24.
16. Clarcke A.E., Anderson R.L., Stone V.A. Phytochemistry, 1979, v. 18, p. 521—540.
17. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Химия древесины, 1983, № 2, с. 89—96.
18. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Химия растительного сырья, 2003, № 1, с. 27—37.
19. Медведева С.А., Александрова Г.П. Панорама современной химии России. М.: Химия, 2003, с. 328—351.
20. Патент РФ № 2002756, Бюлл. изобр. № 41—42, 1993.
21. Патент РФ № 2143437, Бюлл. изобр. № 36, 1999.
22. Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Остроухова Л.А. и др. Всерос. науч.-практич. конф. «Химико-лесной комплекс — проблемы и решения». Красноярск, 2002, т. 3, с. 102—104.
23. Вейцер Ю.И., Миц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1984, 200 с.
24. Черненко Г.Ф., Багрянская И.Ю., Шмидт Э.Н. Химия природ. соедин., 1990, № 5, с. 641—645.
25. Черненко Г.Ф., Шмидт Э.Н. Там же, 1990, № 6, с. 833—834.
26. Лаптева К.А., Тюкавкина Н.А., Остроухова Л.А. Там же, 1974, № 4, с. 161—163.
27. Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Иванова С.З. и др. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 89—91.
28. Патент РФ № 2188031, Бюлл. изобр. № 24, 2002.
29. Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. и др. Химия растительного сырья, 1999, вып. 4, с. 5—7.
30. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В. и др. Там же, 2002, № 4, с. 5—13.
31. Пашина Л.Т., Чумбалов Т.К., Лейман З.А. Химия природ. соедин., 1973, № 4, 5, с. 623—629.
32. Shen Z., Haslam E., Falshaw C.P., Begley M.J. Phytochemistry, 1986, v. 25, p. 2629—2635.
33. Wang J.-N., Nano Y., Nomura T., Chen Y.-J. Ibid., 2000, v. 53, p. 1097—1102.
34. Федорова Т.Е., Иванова С.З., Иванова Н.В. и др. Химия растительного сырья, 2003, № 2, с. 5—8.
35. Бабкин В.А., Иванова Н.В., Малков Ю.А. и др. Новые технологии в медицине. II Объединенная научная сессия СО РАН и СО РАМН. Новосибирск, 2002, с. 50.
36. Патент РФ № 2188031, Бюлл. изобр. № 24, 2002.
37. Алейников И.Н., Сергеев В.Н., Русаков А.В., Меркулов Ю.Г. Пищ. пром-сть, 2000, № 1, с. 59—61.
38. Иванова Н.В., Попова О.В., Бабкин В.А. Химия растительного сырья, 2004, в печати.
39. Гравитис Я.А. Химия древесины, 1987, № 5, с. 3—21.
40. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, 520 с.
41. Лебедев Н.В. Сб. Трудов ВНИИГС, 1967, т. 6, с. 112—125.
42. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, с. 363—367.
43. Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 133—138.