

УДК 66.061.4:668.411:674.032.14

Технология получения биологически активных кормовых добавок из отходов переработки биомассы лиственницы

В. А. БАБКИН, Ю. А. МАЛКОВ, Е. Н. МЕДВЕДЕВА, Н. А. НЕВЕРОВА, А. А. ЛЕВЧУК

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)**E-mail: malkov@irioch.irk.ru, woodemed@irioch.irk.ru*

(Поступила 02.07.14; после доработки 19.12.14)

Аннотация

Разработана эффективная технология получения из отходов переработки биомассы лиственницы (древесины и коры) водных экстрактов и сухой добавки к комбикормам, содержащих комплекс биологически активных веществ. Методами ВЭЖХ, УФ, ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии установлено, что в составе полученных экстрактов преобладает полисахарид арабиногалактан. Кроме того, экстракты содержат дигидрокверцетин, танины и другие полифенольные соединения, а также пектиновые вещества. По разработанной технологии получены опытные партии продуктов и показана эффективность их использования при выращивании молодняка сельскохозяйственных животных.

Ключевые слова: отходы переработки биомассы лиственницы, технология, водные экстракты, кормовые добавки

ВВЕДЕНИЕ

Для профилактики и лечения болезней молодняка сельскохозяйственных животных и получения экологически безопасной продукции высокого качества перспективно использовать биологически активные вещества (БАВ) природного происхождения, которые оказывают воздействие на продуктивность и специфическую резистентность организма животных [1]. Основное преимущество природных БАВ перед синтетическими препаратами заключается в низкой токсичности, многостороннем и мягком воздействии на организм, хорошей переносимости при длительном приеме.

Один из наиболее эффективных и доступных растительных препаратов – водорастворимый полисахарид арабиногалактан (АГ), обладающий комплексом уникальных свойств [2]. Надежным сырьем для получения АГ в России служит древесина лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы

Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), в которой содержится до 15 % этого ценного полисахарида. Древесина этих видов лиственницы перспективна и для использования в качестве сырья для промышленного получения одного из наиболее эффективных антиоксидантов – флавоноида дигидрокверцетина (ДКВ) [3].

На основе АГ и ДКВ в мире разработаны десятки биологически активных добавок к пище человека, а также функциональные лечебно-профилактические продукты питания, кормовые добавки для животных, косметические средства [4].

Наряду с древесиной кора лиственницы может служить источником значительного количества ценных БАВ [4]. В первую очередь, это комплекс фенольных соединений (15–18 % от массы абсолютно сухой коры), в составе которого преобладает ДКВ. Содержащиеся в этом комплексе фенолокислоты обладают антиоксидантными, антибактериальными и противовоспалительными свойствами.

Конденсированные танины и пектиновые вещества коры лиственницы также представляют большой практический интерес. Благодаря выявленной биологической активности, эти соединения перспективны для применения в ветеринарной практике.

Известно, что лиственница – главная лесобразующая порода в России. Однако до сих пор основным способом ее переработки остается производство пиломатериалов, причем до 40 % этого ценного сырья (кора, опилки) попадает в отходы. Утилизация отходов путем создания производств по получению биологически активных веществ позволит значительно повысить рентабельность переработки биомассы лиственницы.

Разработана и реализована в промышленном масштабе экономически выгодная и экологически безопасная технология получения ДКВ и АГ с высокой степенью чистоты [5, 6]. Показана эффективность использования этих препаратов в животноводстве, особенно при выращивании молодняка сельскохозяйственных животных [7–9]. Однако их масштабное применение на сельхозпредприятиях сдерживается высокой стоимостью.

Для рационального решения этой проблемы необходимо разработать технологию получения из отходов переработки биомассы лиственницы (древесины и коры) суммарных водных экстрактов без выделения и очистки индивидуальных соединений. Настоящая работа посвящена разработке такой технологии. Экстракты, полученные по предложенной технологии, можно использовать в животноводстве как в жидком виде, так и для получения сухой биологически активной добавки к комбикормам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы два вида отходов лесопереработки лиственницы: древесина (опилки размером 0.5–2 мм) и смешанное сырье – несортированные отходы лесопиления лиственницы, которые представляют собой смесь опилок (0.5–2 мм), щепы (17 × 9 × 3 мм) и коры (16 × 7 × 1 мм). Соотношение древесины и коры в отходах составляло 9 : 1 (по массе). С использованием ситового анализа определен фракционный состав смешанного сырья: доля частиц размером 2 мм составляет 22.4 мас. %, 2–4 мм – 24.9 мас. %, более 4 мм – 52.7 мас. %.

Экстракцию осуществляли при соотношениях сырье/дистиллированная вода (гидромодуль), равных 1 : 4 и 1 : 7, при перемешивании в течение от 30 мин до 4 ч. Экстракты высушивали до постоянной массы.

Концентрацию полисахаридов в полученных образцах определяли фотоколориметрическим методом [10]. Состав углеводной фракции водорастворимых веществ и средние молекулярные массы (ММ) полисахаридов определяли методом ВЭЖХ с помощью хроматографической системы Agilent 1260 на колонке PL aquagel-ОН-40 8 мкм, 300 × 7.5 мм, с предколонкой PL PL aquagel-ОН Guard 8 мкм, 50 × 7.5 мм, откалиброванной по растворам стандартов – декстранов с молекулярной массой 25, 12, 5 кДа и *D*-галактозы. Термостатирование колонки осуществляли при 25 °С. Спектры регистрировали на рефрактометрическом детекторе, термостатирование ячейки осуществляли при температуре 30 °С. Элюент – раствор 0.1 М LiNO₃, скорость подачи 1.0 мл/мин, объем петли 20 мкл [11]. Степень полидисперсности макромолекул АГ расчи-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика водных экстрактов древесины лиственницы

Номер образца	Условия экстракции	Сухой остаток экстракта, %	Зольность сухого остатка, %	Содержание в сухом остатке, %		
				АГ	Флавоноиды	Танины
1	23 °С, 1 ч	4.1	0.82	92.7	0.45	4.54
2	90 °С, 30 мин	5.3	1.43	90.6	1.32	4.76
3	90 °С, 3 ч	4.0	1.19	89.2	3.60	4.50

тывали как соотношение среднemasсовой и среднечисловой молекулярных масс (M_w/M_n). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 с рабочей частотой 100 МГц, растворитель – D_2O . Соотношение звеньев арабинозы (Ara) и галактозы (Gal) в составе макромолекул АГ рассчитывали по методу, описанному в [12]. УФ-спектры водных растворов образцов получены на спектрометре PerkinElmer UV/Vis в области 200–700 нм (толщина слоя 10 мм). ИК-спектры регистрировали в таблетках с KBr на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале 500–4000 cm^{-1} . Содержание флавоноидов и танинов определяли на спектрофотометре Unico S2100 по методике, описанной в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор оптимальных условий водной экстракции лиственничного сырья

Для получения исходных данных проведены лабораторные эксперименты по водной экстракции лиственничного сырья.

Экстракция отходов древесины лиственницы. В различных условиях нами получены экстракты древесины лиственницы (табл. 1). Методами ВЭЖХ, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано, что в сухих остатках экстрактов преобладают полисахаридные фракции, которые на 97–98 % состоят из АГ (по данным ВЭЖХ).

Как и следовало ожидать, экстракты, полученные при температуре 90 °С, обогащены флавоноидами (см. табл. 1) и содержат в значи-

ТАБЛИЦА 2

Молекулярно-массовые характеристики образцов АГ

Номер образца	ММ, Да		Gal/Ara
	ММ	Степень полидисперсности M_w/M_n	
1	14 730	1.04	13.7
2	14 520	1.10	7.3
3	16 070	1.18	10.7

тельных количествах танины – полезные для использования в животноводстве вещества.

На ВЭЖ-хроматограммах АГ соответствует один узкий пик, что свидетельствует о невысокой степени полидисперсности его макромолекул (табл. 2). Исследование моносахаридного состава АГ (соотношения Gal/Ara) методом количественной ^{13}C ЯМР-спектроскопии показало, что макромолекулы образцов АГ, полученных при 90 °С, содержат больше галактозных звеньев. Очевидно, что при экстракции в более жестких условиях в макромолекулах АГ частично отщепляются боковые арабинозные звенья. Аналогичные данные получены нами ранее [12].

Экстракция суммарного лиственничного сырья. Условия эксперимента и характеристика полученных экстрактов приведены в табл. 3.

Данные ВЭЖХ, УФ, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектров свидетельствуют о том, что высушенные экстракты представляют собой смесь полисахаридов и фенольных соединений. Основываясь на наших результатах и данных, полученных ранее при экстракции древесины [5, 14] и коры [4, 15], можно заключить, что основные компоненты этой смеси – АГ, ДКВ и танины.

ТАБЛИЦА 3

Условия экстракции и характеристика полученных экстрактов

Номер опыта	Условия экстракции			Сухой остаток экстракта, %	Содержание в сухом остатке, %			Зольность, %
	Гидро-модуль	T, °C	Продолжительность, ч		Полисахариды	Флавоноиды	Танины	
1	1 : 4	60	3	4.1	93.33	1.67	2.70	2.30
2	1 : 4	90	3	4.5	91.74	2.37	2.96	2.93
3	1 : 7	60	3	2.3	92.85	1.75	3.05	2.35
4	1 : 7	90	1	1.9	93.00	1.82	3.21	1.97
5	1 : 7	90	3	2.3	90.59	2.12	4.30	2.99
6	1 : 7	90	4	2.3	90.45	2.10	4.22	3.23

ТАБЛИЦА 4

Степень извлечения водорастворимых веществ при экстракции

Номер опыта	Выход, % от массы а. с. с.*			Степень извлечения, %		
	Полисахариды	Флавоноиды	Таннины	Полисахариды	Флавоноиды	Таннины
1	8.56/14.22	0.07/0.13	0.38/0.63	60.2	53.8	60.3
2	9.07/14.73	0.12/0.23	0.39/0.64	61.6	60.9	60.9
3	9.05/13.52	0.08/13.56	0.38/0.57	66.9	59.0	66.7
4	9.58/13.97	0.14/0.20	0.38/0.56	68.6	70.0	67.9
5	11.40/15.34	0.39/0.53	0.14/0.18	74.3	73.6	77.8
6	11.32/15.30	0.37/0.51	0.14/0.18	74.0	72.5	77.8

* Первое значение – найдено, второе – вычислено.

В табл. 4 представлены данные по выходу продуктов относительно абсолютно сухого сырья (а. с. с.) и вычисленные значения выходов, теоретически возможных при экстракции в исследованных условиях, а также данные по степени извлечения основных водорастворимых экстрактивных веществ.

Наличие в ИК-спектрах полосы поглощения в области 1700 см^{-1} указывает на присутствие соединений с кислотными группами (фенолокислоты и пектиновые вещества). По результатам анализа методами ВЭЖХ, ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопии полисахаридной фракции, выделенной из водного экстракта коры лиственницы, и литературным данным о составе полисахаридов коры лиственницы, по-видимому, это пектиновые вещества. Согласно данным ВЭЖХ, их средняя молекулярная масса составляет 6950 Да.

По данным элементного анализа, в образцах присутствует зола (см. табл. 3). Методами атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав золы сухого остатка экстракта, мг/кг: Са 966, Mg 497, Sr 9.0, K 2520, Na 266, Li <1.5, Cu <3.0, Zn 5.3, Pb 3.5, As 0.16, Fe <7.0, Mn 157, Co <15, Ni <15, Cr <15, Hg 0.006. Содержание соединений тяжелых металлов в сухих остатках экстрактов значительно ниже предельно допустимого уровня, регламентированного СанПиН 2.3.2. 1078–01. Высокое содержание биогенных элементов (кальция, калия, магния) повышает биологическую ценность выделенных экстрактов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что путем водной экстракции сырья, содержащего древесину и кору лиственницы,

можно получить комплекс биологически активных веществ, состоящий из полисахаридов (в основном АГ), ДКВ, таннинов и других полифенольных соединений.

Разработка технологии водной экстракции отходов переработки лиственницы

При экстракции из древесного сырья необходимо определить ряд параметров: степень извлечения экстрактивных веществ, температуру и продолжительность процесса, степень измельчения древесины (размер частиц древесного сырья), гидродинамические параметры (скорость циркуляции экстракта, турбулентность, гидравлическое сопротивление).

Ранее нами была исследована кинетика извлечения экстрактивных веществ из биомассы лиственницы [14, 15]. Степень извлечения при экстракции из древесного сырья зависит от содержания экстрактивных веществ в твердой фазе, размера частиц древесины, соотношения жидкой и твердой фаз (гидромодуля), температуры и продолжительности экстракции. Каждый параметр процесса различным образом влияет на выход экстрактивных веществ и экономическую составляющую процесса извлечения экстрактивных веществ. Так, при большом значении гидромодуля повышаются энергетические затраты, а уменьшение размера частиц древесины в 2 раза оборачивается 4-кратным ростом энергозатрат на измельчение и 5–6-кратным увеличением капитальных затрат. Температура влияет на скорость диффузии экстрактивных веществ, а значит, на продолжительность экстракции. Последняя, в свою очередь, опре-

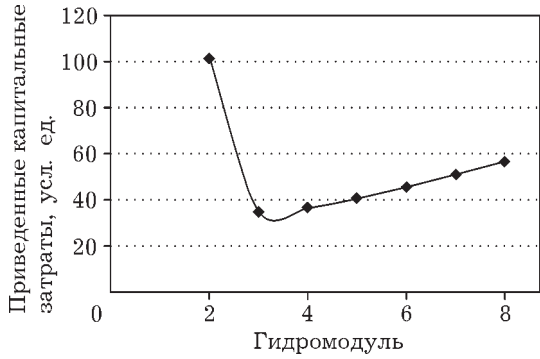


Рис. 1. Зависимость капитальных затрат от гидромодуля.

деляет степень достижения равновесия в системе твердое тело – жидкость. На время достижения равновесия влияют температура, размер частиц древесины и разность концентраций в начальный момент процесса. Размер частиц также определяет количество жидкости, удерживаемое твердой фазой: чем он меньше, тем больше жидкости остается в древесине и тем меньше степень извлечения. При прочих равных условиях гидромодуль определяет степень извлечения.

В ходе лабораторных исследований определены оптимальные параметры и разработана эффективная схема экстракции, основанная на использовании в качестве сырья

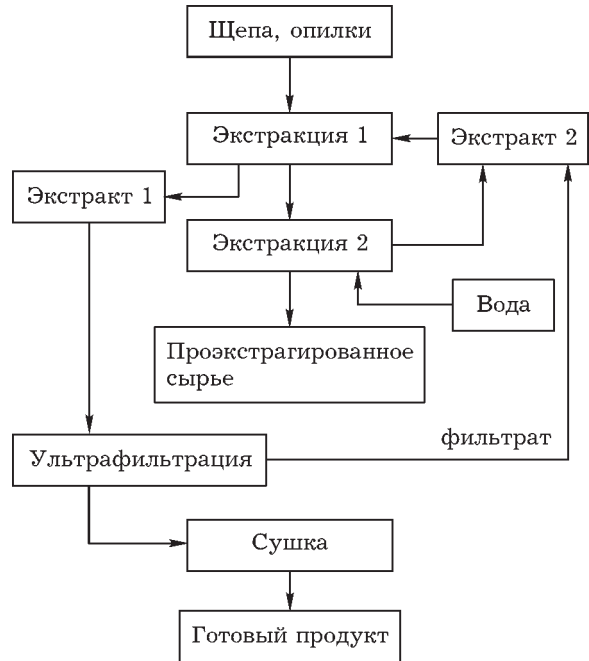


Рис. 2. Схема двойной экстракции древесного сырья.

отходов переработки древесины или смеси отходов древесины и коры.

Для определения оптимальных условий экстракции в качестве критерия оптимальности технологического процесса приняты приведенные капитальные затраты (отношение

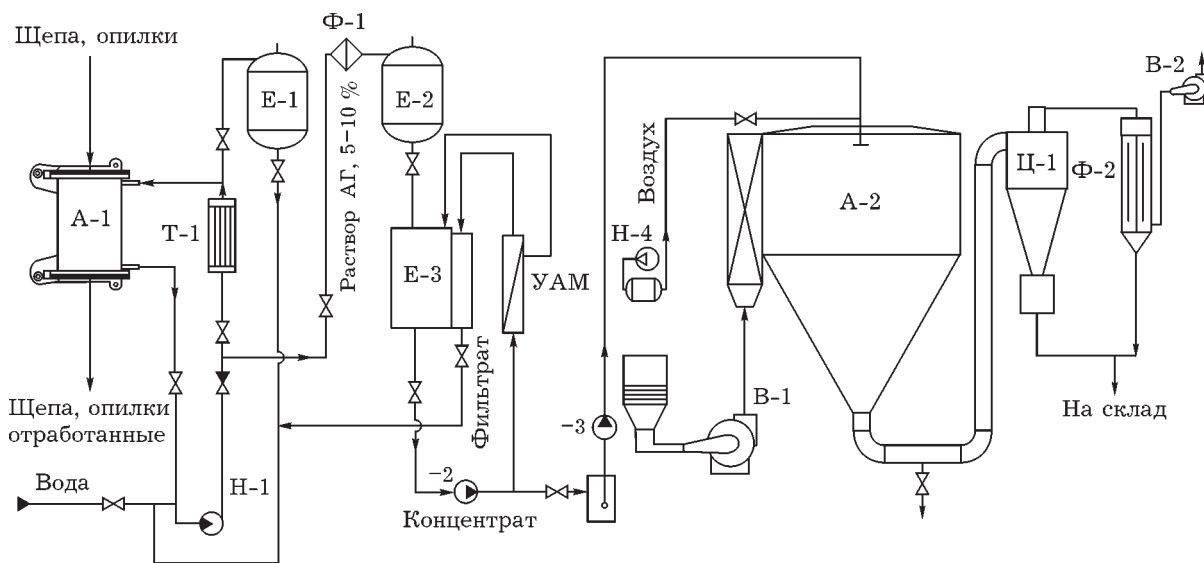


Рис. 3. Технологическая схема получения экстрактивных веществ из отходов переработки лиственницы: А-1 – экстрактор, Т-1 – подогреватель, Е-1, Е-2 – емкость экстракта, Е-3 – емкость концентрата, УАМ – ультрафильтрационный модуль, А-2 – распылительная сушилка с калорифером, Ц-1 – циклон, Ф-1 – фильтр раствора, Ф-2 – воздушный фильтр, Н-1, Н-2 – насос циркуляционный, Н-3 – насос питательный, Н-4 – компрессор, В-1 – воздушодувка, В-2 – вентилятор.

капитальных затрат на единицу продукции). Согласно расчету материального баланса процесса экстракции, при увеличении гидромодуля от 2 до 3 существенно растет выход экстрактивных веществ, что снижает приведенные капитальные затраты. Далее увеличение гидромодуля сопровождается незначительным ростом приведенных капитальных затрат (рис. 1). Следовательно, дальнейшее кратное увеличение количества экстрагента сопряжено со слабым повышением степени извлечения и существенным ростом капитальных затрат. На основании данных табл. 3, 4 и рис. 1 определены оптимальные условия экстракции: гидромодуль 1 : 4, продолжительность 3 ч, температура 90 °С.

Для повышения выхода экстрактивных веществ предлагается проводить двойную экстракцию, при которой второй экстракт подается на первую экстракцию (свежее сырье) (рис. 2).

Экстракция осуществляется при 60–90 °С и постоянной циркуляции экстрагента через слой древесного сырья. Полученный экстракт с концентрацией сухих веществ 4–5 % можно использовать как самостоятельный продукт в животноводстве. Для получения сухой добавки к комбикормам экстракт концентрируется на ультрафильтрационной установке с использованием мембран УАМ-500 до содержания сухих веществ 15–20 %; концентрат сушится на распылительной установке при температуре в сушильной камере 110–125 °С (рис. 3).

По разработанной технологии получены опытные партии водных экстрактов и сухой комплексной добавки к комбикормам, которые показали высокую эффективность при выращивании молодняка крупного рогатого скота и свиней [16, 17].

ВЫВОДЫ

1. На основе лабораторных исследований разработана эффективная технология полу-

чения из отходов переработки лиственницы водных экстрактов и сухих добавок к комбикормам, которые содержат комплекс биологически активных веществ.

2. Предложенная технология позволяет использовать в качестве сырья отходы лесозаготовки и переработки древесины лиственницы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Болдырев С. М. // Вестн. РАСХН. 2004. № 2. С. 10–11.
- 2 Медведева Е. Н., Бабкин В. А., Остроухова Л. А. // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 27–37.
- 3 Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Иванова С. З., Иванова Н. В., Медведева Е. Н., Малков Ю. А., Трофимова Н. Н., Федорова Т. Е. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 3. С. 62–69.
- 4 Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.
- 5 Бабкин В. А., Иванова С. З., Федорова Т. Е., Медведева Е. Н., Малков Ю. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н., Иванова Н. В. // Химия раст. сырья. 2007. № 3. С. 9–21.
- 6 Пат. 2 256 668 РФ, 2005.
- 7 Pat. US No. 5614501, 1997.
- 8 Фомичев Ю. П., Никанова Л. А., Нетеча З. А., Клейменов Р. В., Лашин С. А. // Ветеринария и кормление. 2011. № 4. С. 30–32.
- 9 Максименко С. В. // Проблемы биологии продуктивных животных. 2008. № 1. С. 82–86.
- 10 Dubous M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Pebers P. A., Smith F. // *Analyt. Chem.* 1956. Vol. 28, No. 3. P. 350–356.
- 11 Неверова Н. А., Левчук А. А., Остроухова Л. А., Медведева Е. Н., Онучина Н. А., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2012. № 4. С. 91–100.
- 12 Медведева Е. Н., Федорова Т. Е., Ванина А. С., Рохин А. В., Еськова Л. А., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2006. № 1. С. 25–32.
- 13 Медведева Е. Н., Остроухова Л. А., Неверова Н. А., Онучина Н. А., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2011. № 1. С. 45–48.
- 14 Бабкин В. А., Малков Ю. А., Медведева Е. Н., Трофимова Н. Н., Иванова Н. В. // Рос. хим. журн. 2011. Т. LV, № 1. С. 10–16.
- 15 Малков Ю. А., Иванова Н. В., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2012. № 2. С. 63–68.
- 16 Кушеев Ч. Б., Бабкин В. А., Олейников Н. А., Ломбова С. С., Медведева Е. Н., Доржиев Б. И. // Достижения науки и техники АПК. 2013. № 9. С. 59–61.
- 17 Разработка опытно-промышленной технологии производства комплексной биологически активной добавки к комбикормам для сельскохозяйственных животных, содержащей полисахариды и полифенолы лиственницы // Отчет о НИР по Государственному контракту № 2013.217139.