

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ В ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛЕЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

© В.А. Бабкин, Н.В. Иванова, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, С.З. Иванова, О.В. Попова.
Иркутский институт химии им. Е.А. Фаворского СО РАН, г.Иркутск

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки России в рамках подпрограммы "Комплексное использование древесного сырья"

Предложена схема экстракционной переработки коры лиственницы -многотоннажного отхода деревоперерабатывающей промышленности. Изучены химический состав и свойства получаемых продуктов - воска, антиоксидантного фитокомплекса, водорастворимых веществ, пектиновых веществ и сорбента. Предложены направления их использования.

The scheme of extraction processing of a bark of a larch - large of withdrawal of a wood industry' is offered. Are studied an elemental composition and properties of received products - wax, antioxidant phytocomplex, water-soluble substances, pectic substances and sorbent The directions of their usage are offered

На долю лиственницы, являющейся основной лесообразующей породой лесного фонда России, приходится до 40% нерационально используемого остаточного материала. Отличительной особенностью лиственницы является толстая кора, отходы которой по массе достигают 184 кг/м³ перерабатываемой древесины. Большая их часть в настоящее время используется в качестве топлива. Однако известно [1], что по своему химическому составу кора лиственницы является перспективным сырьем для получения ряда практически ценных продуктов.

Целью настоящей работы явилось:

1. Разработка схемы экстракционной переработки коры лиственницы
2. Определение химического состава получаемых продуктов
3. Определение направления использования получаемых продуктов

Известно [1], что, используя растворители с возрастающей полярностью, мы можем из лиственничной коры получить до 35 % экстрактивных веществ. В настоящее время мы разработали схему, согласно которой получаем пять практически ценных продуктов - воск, антиоксидантный комплекс (АОК),

водорастворимые вещества, пектиновые вещества и сорбент.

Воск по химическому составу представляет собой смесь эфиров алифатических кислот с жирными спиртами (C₁₆-C₂₄) и Р-ситостерином, а также сложных эфиров феруловой кислоты и насыщенных длинноцепочечных спиртов (C_{21г}-C₂₄), с преимущественным содержанием (по данным ГЖХ) докозанола (C₂₂). Особенно интересно наличие в лиственничном воске алкилферулатов, что объясняется наличием широкого спектра биологической активности у самой феруловой кислоты и ее производных, на основе которых запатентовано много лекарственных и косметических средств [6,7].

Согласно гигиеническому заключению [3] по органолептическим, физико-химическим, радиологическим, токсикологическим показателям воск из коры лиственницы соответствует санитарно-гигиеническим требованиям безопасности, предъявляемому к сырью для косметической и парфюмерной промышленности. Он также обладает биоцидными и выражено гидрофобными свойствами, и поэтому может применяться в качестве поверхностных покрытий для защиты древесины и древесных материалов от вредной. воздействия влаги, бактерий и грибов.

Мы разработали способ выделения из коры лиственницы фитокомплекса (АОК) [2], который при предварительном тестировании в модельной системе (соевый лецитин в трис-НСI) проявил антиоксидантную активность в 1,5 раза выше, чем дигидрокверцетин (ДКВ).

АОК по химическому составу является смесью мономерных, димерных и полимерных продуктов. Мономеры представлены фенолокислотами и флавоноидами [4,5]. Методом обращенно-фазной ВЭЖХ идентифицированы кислоты: и-оксибензойная, протокатеховая, ванилиновая, сиреневая, л-кумаровая (цис-, транс-формы), феруловая (цис-, транс-формы) и кофейная. Флавоноидные соединения

представлены мономерными, олигомерными и полимерными продуктами. Среди флавоноидов идентифицированы: флаванонон - нарингенин, флаванолы - аромодендрин, дигидрокверцетин, флавонолы - кемпферол, кверцетин, изорамнетин, мирицетин, флаван-3-олы - (-)-эпифецелихин, (+)-катехин, (-)-эпикатехин, антоцианидин - листвинидин. В составе комплекса обнаружены спирибифлавоноидные соединения (до 10 масс. %), один из которых - лиственол был идентифицирован в коре лиственницы Гмелина ранее [9].

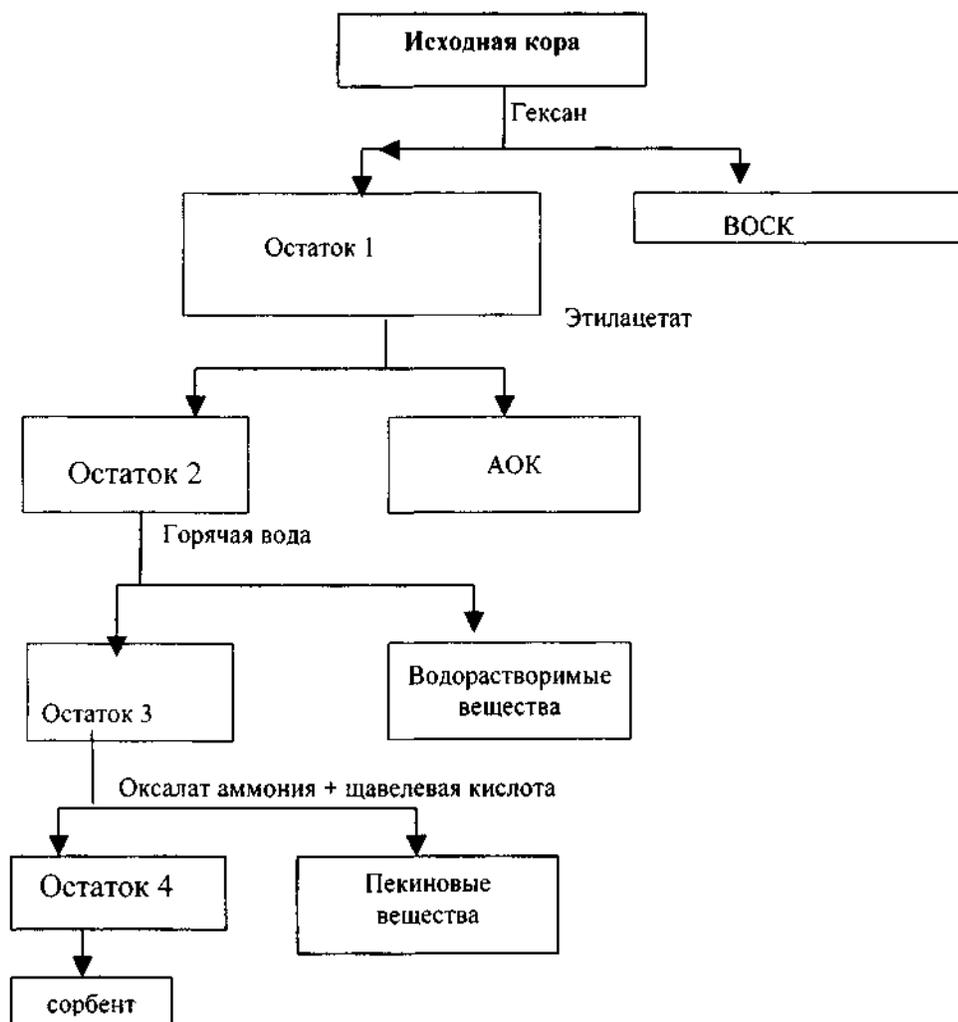


Рисунок 1 - Схема экстракционной переработки коры лиственницы.

Следует отметить, что спирибифлавоноиды это новый класс флавоноидных соединений и к настоящему времени кроме лиственола (синоним лариксинол), известно еще всего четыре соединения: дафнодорин С, выделенный из корней *Daphne odora* [11], дафнодорины М и N, выделенные из корней и коры *Daphne acutiloba*

[12], и витизинол, выделенный из семян винограда *Vitis amurensis* Rupr. [13].

Нами в составе антоксидантного комплекса обнаружены еще два спирибифлавоноида, установлением строения которых мы занимаемся в настоящее время.

Анализ полимерной фракции АОК методами ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹³С показал, что по химическому составу она представляет собой продукты конденсации димеров спиро-типа, флаван-3-олов и процианидинов [5].

На основании проведенных в лаборатории фармакологии НИОХ СО РАН токсико-фармакологических исследований АОК, было установлено, что он:

- является малотоксичным веществом (IV класс)

- оказывает капилляропротекторный эффект

- проявляет гастрозащитные свойства

- не оказывает влияния на моторно-эвакуаторную функцию кишечника

- проявляет антиоксидантную активность

- оказывает гепатопротекторный эффект с выраженным антихолестатическим действием

В настоящее время мы ведем работы по созданию на основе АОК новой биологически активной добавки к пище с антиоксидантными, гастрозащитными и гепатопротекторными свойствами. Появление на фармацевтическом рынке России нового фитопрепарата такого типа создаст предпосылки вытеснения дорогостоящих синтетических и природных аналогов зарубежного производства.

Водорастворимые вещества по химическому составу представляют собой смесь мономерных и полимерных продуктов. Последние (до 45% от общего веса фракции) - таннины, а мономерная часть представлена биологически активными фенолокислотами (идентифицированы - л-оксибензойная, ванилиновая, сиреневая, феруловая) и флавоноидами (дигидрокверцетин и аромандрин). Высокое содержание таннинов позволяет на основе этой фракции получать дубильные растворы, а выраженные вяжущие и антисептические свойства фракции могут быть использованы для создания на её основе медицинского препарата - аналога коры дуба.

Кора лиственницы содержит от 1,5 до 12,0 % пектиновых веществ [10]. Пектиновые вещества, обладая хорошими желирующими свойствами, традиционно используются в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, в фармацевтике и косметической промышленности. В настоящее время Россия испытывает серьёзный 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.

Мы исследовали классические способы выделения пектиновых веществ в приложении к объекту - кора лиственницы сибирской и даурской [8]. Выяснили, что при использовании в качестве экстрагента эквимолярной смеси щавелевой кислоты и оксалата аммония и в качестве осадителя - ацетона или этилового

спирта, можно получить из коры лиственницы пектин в количестве 2 - 6 % от веса сухой коры с показателями качества, соответствующими стандартам ЕЕС.

Проэкстрагированная кора представляет собой высокоэффективный сорбент, не требующий дополнительной активации и пригоден, в частности, для очистки промышленных стоков и объектов, загрязненных нефтепродуктами и фенолами. Сорбционная емкость по метиленовому голубому получаемого сорбента сопоставима с таковой для широко известного энтеросорбента полифепана, и составляет -0,05 грамм на грамм сухого продукта.

Таким образом, предложена схема экстракционной переработки коры лиственницы, на основании которой в настоящее время разрабатывается технология утилизации этого крупнотоннажного отхода. Изучены химический состав и свойства получаемых продуктов, предложены направления их использования.

Библиографический список

1. В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова и др. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития. - 1997. - №5. стр. 105-115.

2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Иванова Н.В., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А. // Фитокомплекс, обладающий антиоксидантной активностью и способ его получения. Патент РФ №2188031.

3. Гигиеническое заключение Министерства здравоохранения РФ, Центра Государственного санитарно-эпидемиологического надзора в г. Москве на продукцию, товар № 77.01.12.915 П 308553.10.0 от 19.10.00.

4. Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А., Иванова С.З., Попова О.В. Комплекс мономерных фенольных соединений коры лиственницы // Химия растительного сырья. - 1999. - №4. - с.5-7.

5. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Бабкин В.А. // Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и даурской // Химия растительного сырья. - 2003 (в печати)

6. Патент №6380 Франция, 1968.

7. Патент №1480 Япония, 1972.

8. Попова О.В., Иванова Н.В., Галкина С.А., Бабкин В.А. Изучение зависимости выхода пектиновых веществ из коры лиственницы от условий их выделения // Тез. докл. Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева. - Улан-Удэ. - 2002 г. - С.171-172.

9. Чумбалов Т.К., Пашина Л.Т., Лейман З.А. Флавоноиды коры *Larix sibirica*. // Химия природн. соед. - 1970. - № 6. - С. 763-764.

10. Ярцева Н.А., Пермьякова Г.В., Степень Р.А. Характеристика пищевых пектинов и коры хвойных пород Сибири // В сб

"Продовольственные и кормовые ресурсы лесов Сибири". - Красноярск. - 1983. - С. 122-124.

11. Baba K., Yoshikawa M, Taniguchi M, Kozawa M. Biflavonoids from *Daphne odora*. // *Phytochemistry*. - 1995. - Vol 31. - N 4. - P. 1021-1026.

12. Taniguchi M., Fujiwara A., Baba K., Wang N.-H. Two Biflavonoids from *Daphne*

acutiloba. // *Phytochemistry*. - 1998. - Vol 49. - N 3. - P. 863-867.

13. Wang J.-N., Hano Y., Nomura T., Chen Y.-J. Procyanidins from the seeds of *Vitis amurensis*. // *Phytochemistry*. - 2000. - Vol 53. - P. 1097-1102

Поступило в редакцию 27 мая 2003