

УДК 582.632:547.98:547.97

## Получение дубильных веществ, красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры

С. А. КУЗНЕЦОВА<sup>1</sup>, В. А. ЛЕВДАНСКИЙ<sup>1</sup>, Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup>, М. Л. ЩИПКО<sup>1</sup>, Т. В. РЯЗАНОВА<sup>2</sup>, Н. М. КОВАЛЬЧУК<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: ksa@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный технологический университет,  
проспект Мира, 82, Красноярск 660049 (Россия)<sup>3</sup>Красноярский государственный аграрный университет,  
проспект Мира, 88, Красноярск 660049 (Россия)

(Поступила 12.05.04; после доработки 30.10.04)

### Аннотация

Проведена оптимизация условий получения из луба березовой коры дубильных веществ, антоцианидиновых красителей и энтеросорбентов. Путем подбора соответствующих условий щелочной обработки пористого твердого остатка экстракционной переработки луба получен энтеросорбент, показавший высокую эффективность в лечении острых кишечных инфекций у животных и дисбактериозов, вызванных применением антибиотиков. Комплексная переработка луба березовой коры позволяет получить около 3 % смолистых веществ, 35–40 % полифенольных продуктов, 13–15 % антоцианидинового красителя, около 40 % энтеросорбента.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на предприятиях, осуществляющих деревообработку, производство фанеры и древесного угля, образуется значительное количество отходов березовой коры. Березовая кора, как правило, состоит из внешнего слоя (бересты) и внутреннего слоя (луба), которые имеют различный химический состав [1, 2].

Береста применяется для производства товаров народного промысла, березового дегтя, в медицине. Перспективным направлением использования бересты является выделение из нее биологически активных тритерпенов (бетулин, лупеол и др.) [3].

Основная часть березовой коры (около 80 мас. %) состоит из луба, содержащего до 10 % таннидов – водорастворимых полифенолов, которые представлены катехинами, лейкоантоцианидинами, флавонолами, фе-

нолкарбоновыми кислотами и другими соединениями [4].

Известно, что при кислотном гидролизе лейкоантоцианидинов и конденсированных катехинов образуются низкомолекулярные соединения катехиновой группы, которые способны окисляться с образованием окрашенных антоцианидинов [5]. Антоцианидиновые соединения применяются в качестве пищевых красителей, входят в состав препаратов с противовоспалительным, заживляющим и повышающим защитные свойства организма действием. В настоящее время их в основном выделяют из ягод, овощей, плодов [6], хотя известны способы получения антоцианидиновых красителей из коры пихты и лиственницы [7, 8].

В процессе извлечения экстрактивных веществ древесной коры происходит раскрытие пористой структуры сырья. После экстракции полярными растворителями (спирты, этилацетат и др.) твердые остатки коры практически

не содержат свободных фенольных соединений, что позволяет применять их в качестве энтеросорбентов (типа полифепана) [9, 10].

В литературе отсутствуют сведения о способах получения высококачественных дубильных экстрактов, антоцианидиновых красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры.

Цель настоящей работы – оптимизация условий получения дубильных веществ, антоцианидиновых красителей, энтеросорбентов из луба березовой коры и разработка на этой основе схемы его безотходной утилизации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали луб коры березы повислой (*Betula pendula* Roth.), заготовленной в окрестностях Красноярска. Перед использованием воздушно-сухой луб измельчали на дезинтеграторе до получения частиц размером менее 1.5 мм. В некоторых случаях осуществляли гидроразмол луба в холодной воде.

Состав луба анализировали в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1.

Исходный луб содержит 26.3 % легкогидролизуемых полисахаридов, 22.9 % трудногидролизуемых полисахаридов, 34.8 % лигниновых веществ, 13.7 % экстрагируемых горячей водой веществ, 3.4 % минеральных веществ.

Исследования химического состава луба до и после экстракции проводили по общепри-

нятым в химии древесины методикам [11]. В исследуемых образцах определяли основные компоненты – лигниновые вещества, полисахариды, экстрактивные вещества. Количественное определение дубильных веществ проводили по стандартной методике ВЕМ с помощью гольевого порошка [12].

В качестве экстрагента, наиболее полно извлекающего вещества фенольной природы, использовали гидроксид натрия различных концентраций (от 0.5 до 1.5 %) в водном растворе этанола. Концентрацию спирта изменяли от 10 до 20 %. Экстракцию дубильных веществ проводили при жидкостном модуле (соотношение экстрагент : кора), равном 10, и температуре 70 °С на лабораторной термостатируемой установке. Продолжительность процесса экстракции варьировалась от 0.5 до 1.5 ч.

Антоцианидиновый краситель выделяли обработкой предварительно обессмоленного луба кипящим этиловым спиртом в присутствии соляной кислоты. Для извлечения смолистых веществ навеску воздушно-сухого луба (50 г) экстрагировали гексаном, петролейным эфиром или бензином марки БР-1 в аппарате Сокслета вместимостью 250 мл в течение 8 ч. Выход смолистых веществ составлял 3.0–3.2 % от массы абсолютно сухого луба. В круглодонную колбу вместимостью 0.5 л, снабженную обратным холодильником, загружали 10 г абсолютно сухого обессмоленного

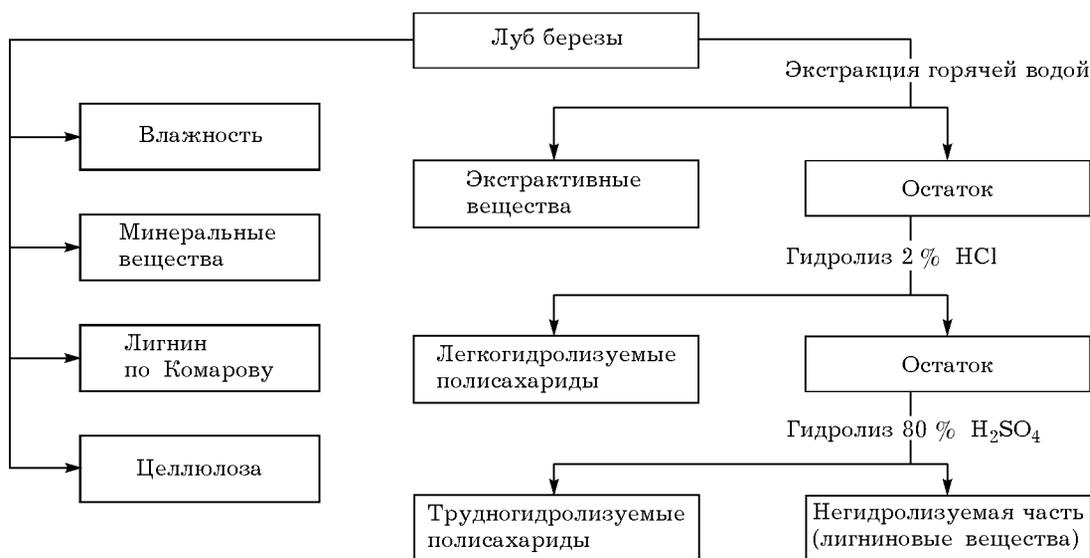


Рис. 1. Схема определения состава луба березовой коры.

луба, добавляли требуемое количество этилового спирта и соляной кислоты (концентрация 33–37 %). Гидромодуль варьировали от 8 до 14, концентрацию HCl – от 0.5 до 4.0 %. После кипячения в течение 4 ч раствор в колбе приобрел темно-вишневый цвет. Реакционную массу, не охлаждая, отфильтровывали от луба на фильтре. Полученный раствор красителя концентрировали до получения объема 20–25 мл, разбавляли 150–160 мл воды, осадок отделяли фильтрованием и высушивали в затемненном месте при комнатной температуре.

Для разделения и идентификации полученных антоцианидиновых соединений применяли хроматографию на бумаге (ватман № 1). В качестве «свидетеля» использовали цианидин-хлорид, полученный встречным синтезом из кверцетина по методике [13]. Наилучшие результаты получены при хроматографировании в системе уксусная кислота – соляная кислота – вода, взятых в соотношении 30 : 3 : 10 соответственно.

Для количественного разделения смеси антоцианидинов коры березы применяли колоночную хроматографию на полиамидном сорбенте. Последний перед использованием пересаждали из уксусной кислоты по методике, описанной в работе [9]. Элюирование проводили 30 % метиловым спиртом, содержащим 0.01 % соляной кислоты. По ходу движения элюента по колонке наблюдали две четко выраженные зоны окрашивания. После отбора фракций и их концентрирования (отгонки метилового спирта) получены вещества I (0.69 г) и II (0.43 г). Выход этих веществ составляет 46 и 29 % соответственно, что в сумме соответствует 75.1 % от массы полученного продукта. Выделенные соединения представляют собой кристаллы темно-бордового цвета и плавятся с разложением.

УФ-спектры антоцианидинов снимали в метиловом и этиловом спиртах, содержащих 1 % соляной кислоты, в кюветах толщиной 1 см на приборе UV-30 Shimadzu. Для измерения в ультрафиолетовой области спектра концентрация антоцианидина составляла  $0.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, для видимой области спектра –  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли в KBr на спектрофотометре Specord-75 IR в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Приготовление энтеросорбентов осуществляли обработкой обессмоленного луба разбавленным раствором гидроксида натрия по аналогии с получением полифепана из гидролизованного лигнина [10]. Концентрация щелочи варьировалась от 1 до 2 %, температура обработки – от 60 до 100 °С, продолжительность – от 1 до 2 ч. В указанных условиях обработки выход сорбента составлял 41–42 % от массы исходного луба. Из твердого остатка луба, подвергнутого последовательной экстракции гексаном, этилацетатом, изопропанолом и водой, выход сорбента после обработки раствором щелочи достигал 67–71 % от массы предварительно подвергнутого экстракции луба.

Сорбционные характеристики получаемых из луба пористых материалов изучены в адсорбции йода и метиленового голубого. Традиционно эти реагенты применяются для тестирования качества углеродных сорбентов [14].

Эффективность их лечебного действия при острых желудочно-кишечных инфекциях исследована на базе Ачинской зональной ветеринарно-бактериологической лаборатории. Исследуемый материал получали от поросят раннего постнатального периода (до 10 дней) с симптомами острых желудочно-кишечных инфекций.

Исследование патологического материала, выделение чистой культуры и изучение свойств проводили согласно действующим методическим указаниям [15]. Наличие адгезивных антигенов из выделенных штаммов определяли в реакции агглютинации на стекле с агглютинирующими сыворотками к адгезивным антигенам эшерихий K99, K88.A20, 987P и F41. Количество выросших в чашках Петри колоний подсчитывали с помощью прибора для подсчета колоний. В исследовании поглотительной способности энтеросорбента в опыте на белых мышах *in vivo* использован штамм *E. coli*, обладающий гемолитическими свойствами к адгезивным антигенам K99.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Выделение дубильных веществ

Изучено влияние условий проведения водно-спирто-щелочной экстракции луба березо-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики водного и водно-спирто-щелочного экстрактов из луба березовой коры (70 °С, 15 % этанола, гидромодуль 10, продолжительность 1 ч)

Характеристика	Водный экстракт*	Массовая доля NaOH, %		
		0.5	1	1.5
Выход веществ, % от массы а. с. луба:				
растворимых	9.0	18.4	29.0	30.8
дубильных (таннидов)	4.0	–	10.6	11.6
прочих	5.0	–	18.4	19.2
Доброкачественность, %	44.6	–	36.5	37.8

\* Получены гидроразмолом луба в холодной воде.

вой коры на выход и состав экстрактов. В табл. 1 приведены данные по влиянию концентрации гидроксида натрия на выход извлекаемых из луба веществ и доброкачественность дубильных экстрактов.

Некоторое увеличение выхода дубильных веществ с ростом концентрации NaOH с 1.0 до 1.5 %, вероятно, связано с усилением процессов деполимеризации высокомолекулярных таннидов. Возможной причиной низкой доброкачественности дубильных экстрактов из луба березовой коры может быть высокое содержание в них низкомолекулярных фенолов, не обладающих дубильными свойствами.

Влияние концентрации этилового спирта на выход веществ и доброкачественность дубильных экстрактов изучено при концентрации NaOH, равной 1.5 % (табл. 2). Увеличение концентрации этанола с 10 до 15 % приводит лишь к незначительному возрастанию выхода экстрактивных веществ. Ее дальнейший рост с 20 до 30 % сопровождается снижением выхода как экстрактивных веществ в целом, так и таннидов при небольшом увеличении доброкачественности последних.

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации этанола на характеристики экстрактов из луба березовой коры (70 °С, гидромодуль 10, продолжительность 1 ч)

Характеристика	Массовая доля этанола, %			
	10	15	20	30
Выход веществ, % от массы а. с. луба:				
растворимых	33.0	33.2	30.8	22.7
дубильных (таннидов)	–	–	11.6	9.3
прочих	–	–	19.2	13.4
Доброкачественность таннидов, %	–	–	37.8	40.9

Оптимизацию процесса получения экстрактивных веществ из луба березовой коры проводили с использованием математического метода планирования эксперимента по плану Бокса – Уилсона [16]. В качестве независимых переменных выбраны следующие параметры: концентрация гидроксида натрия (%), концентрация этанола (%), продолжительность экстракции (ч). В качестве параметра оптимизации выбран выход экстрактивных веществ (%).

Графическое изображение зависимости выхода экстрактивных веществ от технологических параметров представлено на рис. 2. Концентрация NaOH варьировалась от 0.5 до 1.5 %, этанола – от 10 до 20 %, продолжительность экстракции – от 0.5 до 2 ч.

Как следует из полученных данных, наибольшее влияние на выход экстрактивных веществ оказывает концентрация NaOH. Эта зависимость имеет линейный характер. Увеличение концентрации щелочи от 0.5 до 1.5 % приводит к увеличению выхода экстрактивных веществ с 21 до 40 % от массы а. с. с. Концентрация этанола в выбранном интервале менее существенно влияет на выход экстрактивных веществ.

Установлено, что в случае гидромодуля 10 максимальный выход дубильных веществ достигается при следующих условиях: температура 70 °С, концентрация NaOH в реакционной массе 1.5 %, этанола – 15 %, продолжительность экстракции 1 ч. В этих условиях получен дубильный экстракт с выходом 38.6 % от массы а. с. с. Поскольку при спирто-щелочной экстракции луба в раствор переходят сахара и вещества лигниновой природы, не обладающие дубильными свойствами, полученный экстракт имеет сравнительно низкую

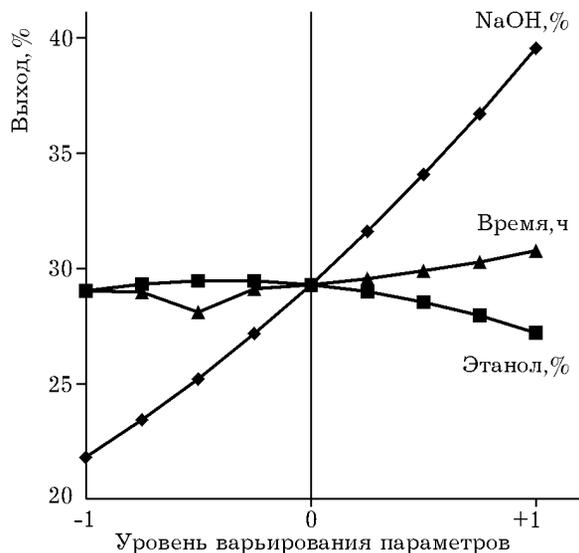


Рис. 2. Зависимость выхода экстрактивных веществ от технологических факторов. Уровень варьирования параметров: 0 – основной, +1 – верхний, -1 – нижний.

доброкачественность – 43 %. Для повышения качества спирто-щелочного экстракта луба березы использовали метод мембранной ультрафильтрации, что позволило увеличить его доброкачественность до 82 %.

#### Выделение антоцианидиновых красителей

Получение антоцианидинового красителя осуществляли обработкой предварительно обессмоленного луба 96 % этиловым спиртом в присутствии HCl. Влияние величины гидромодуля на извлечение антоцианидинов при фиксированных температуре, концентрации HCl и продолжительности обработки показано на рис. 3. Максимальное извлечение антоцианидинового красителя достигается при гидромодуле 12. Дальнейшее повышение содержания этанола в реакционной смеси не влияет на выход антоцианидинов.

Изучено влияние концентрации HCl в этиловом спирте на выход антоцианидинов, извлекаемых из обессмоленного луба березовой коры при температуре 78 °С, гидромодуле 12 в течение 3.5 ч.

Как следует из приведенных на рис. 4 данных, максимальный выход антоцианидинов из луба березовой коры (около 15 мас. %) достигается в указанных условиях при концентрации HCl 3.0–3.5 мас. %. Дальнейшее повышение концентрации HCl снижает их выход.

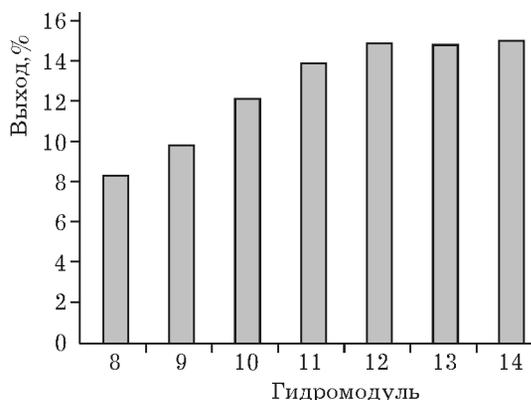


Рис. 3. Влияние гидромодуля (соотношение этанол : луб) на выход антоцианидинового красителя. Концентрация HCl 3.5 %, температура 78 °С, продолжительность обработки 3 ч.

Для качественной идентификации антоцианидинов использовали хроматографию на бумаге. Количественное разделение смеси антоцианидинов проводили в колонке с полиамидным сорбентом, причем элюирование осуществляли 80 % метанолом, содержащим 1 % HCl. По ходу движения такого элюента в колонке наблюдали две четко выраженные зоны окрашивания. После отбора этих двух фракций и их упаривания досуха получены соединения I и II. Для их идентификации использованы методы УФ- и ИК-спектроскопии.

Известно, что положение максимума поглощения в электронном спектре определяется природой антоцианидина [6]. Природа растворителя также влияет на положение максимума в видимой области спектра. Цианидин, растворенный в метаноле, содержащем 1 % HCl, имеет максимум при 537 нм,

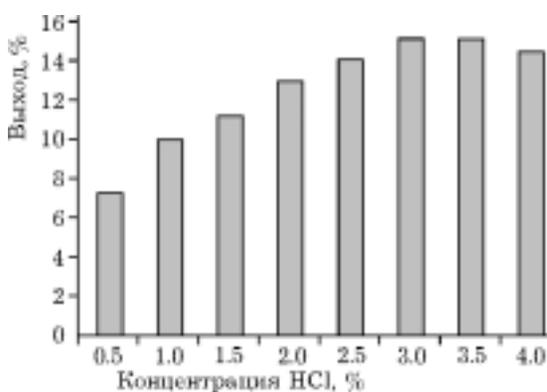


Рис. 4. Зависимость выхода антоцианидинового красителя из луба березовой коры от концентрации соляной кислоты в этаноле. Температура 78 °С, гидромодуль 12, продолжительность обработки 210 мин.

ТАБЛИЦА 3

Спектральные характеристики антоцианидинов луба коры березы

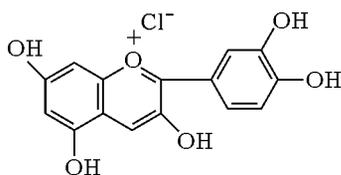
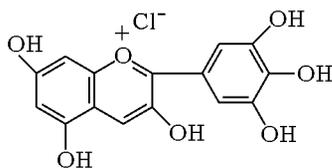
Вещество	Окраска	$\lambda_{\max}$ видимой области электронного спектра, нм					
		Этанол	Этанол + AlCl <sub>3</sub>	$\Delta\lambda$	Метанол	Метанол + AlCl <sub>3</sub>	$\Delta\lambda$
Цианидинхлорид* (стандарт)	Малиновая	547	570	23	537	553	18
Цианидинхлорид	»	547	570	23	537	553	18
Дельфинидинхлорид	Розовато- сиреневая	553	581	28	547	569	23

\* Получен встречным синтезом из кверцетина [13].

а в этаноле, содержащем то же количество HCl, положение максимума соответствует 546 нм. Еще более существенный батохромный сдвиг с углублением окраски наблюдается при образовании антоцианидинами, содержащими в орто-положениях фенольного кольца гидроксильные группы, устойчивых комплексов с Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup> [17, 18]. Установлено, что полученные из луба коры березы цианидинхлорид и дельфинидинхлорид в присутствии AlCl<sub>3</sub> меняют цвет раствора на синий с существенным перемещением максимума поглощения в видимой области спектра (табл. 3).

В спектрах соединений **I** и **II** в метаноле наблюдаются максимумы поглощения в области около 537 нм (соединение **I**) и 547 нм (соединение **II**). Указанные максимумы поглощения характерны для цианидинхлорида (537 нм) и дельфинидинхлорида (547 нм) [6].

Таким образом, можно полагать, что в состав антоцианидинового красителя, полученного из луба коры березы, входят цианидинхлорид (**I**) и дельфинидинхлорид (**II**). Их общее содержание в выделенном красителе составляет 70–75 %.

**(I)****(II)**

### Получение и свойства энтеросорбентов

Изучена возможность получения энтеросорбентов типа полифепана из луба березовой коры и твердых остатков его экстракционной переработки. Как следует из представленных в табл. 4 данных, в составе луба коры березы повислой преобладают полисахариды, причем легкогидролизуемых полисахаридов больше, чем трудногидролизуемых. Велико содержание в лубе и веществ лигниновой природы. Наряду с основными компонентами в составе луба имеются водорастворимые и минеральные вещества. Водорастворимые вещества почти наполовину (42,5 %) представлены таннидами – сложными высокомолекулярными соединениями полифенольного характера, обладающими дубильными свойствами.

В твердом остатке экстракции луба коры березы водно-спиртовым раствором щелочи в условиях, обеспечивающих максимальное извлечение дубильных веществ, резко снижается массовая доля водорастворимых веществ

ТАБЛИЦА 4

Химический состав луба березовой коры до и после экстракции (70 °С, гидромодуль 10, концентрации NaOH 1,5 %, этанола 15 %, продолжительность 1 ч), % от массы исходного сырья

Вещества	Содержание в лубе	
	Исходный	После экстракции
Экстрагируемые водой	13.71	1.46
Легкогидролизуемые		
полисахариды	26.29	17.89
Трудногидролизуемые		
полисахариды	22.86	19.97
Лигниновые	34.82	20.20
Сумма полисахаридов	49.09	37.86
Минеральные	3.42	2.36

ТАБЛИЦА 5

Сорбционная емкость сорбентов, полученных щелочной обработкой предварительно экстрагированного луба березовой коры

Образец	Способ получения	Сорбционная емкость	
		по метиленовому голубому, мг/г	по йоду, %
1	Обработка луба 1 % NaOH при 60 °С, 1 ч	47.5	25.4
2	Обработка луба 2 % NaOH при 60 °С, 1 ч	42.5	27.9
3	Обработка луба 2 % NaOH при 100 °С, 2 ч	44.5	29.8
Полифепан	Из гидролизного лигнина	10.0	43.2
(промышленный образец)	АО "Сантек"		

*Примечание.* Луб предварительно экстрагировали гексаном и смесью вода – этанол – NaOH.

(с 13.71 до 1.46 %) Также уменьшается массовая доля полисахаридов (с 49.09 до 37.86 %), лигниновых веществ (с 34.82 до 20.20 %), минеральных веществ (с 3.42 до 2.36 %).

Как известно, в процессе экстракционно-го извлечения веществ происходит раскрытие пористой структуры растительного сырья. Поэтому можно ожидать, что удаление из луба березовой коры значительного количества экстрактивных веществ, легкогидролизуемых полисахаридов и низкомолекулярных веществ лигниновой природы будет способствовать развитию пористой структуры твердого остатка.

Сорбенты получали обработкой исходного или предварительно экстрагированного луба березовой коры 1–2 % раствором NaOH при температуре от 60 до 100 °С в течение 1–2 ч. В табл. 5 приведены результаты сопоставления сорбционной емкости сорбентов из луба березовой коры и промышленного энтеросорбента – полифепана.

Из полученных данных следует, что сопоставимыми с полифепаном характеристиками обладают сорбенты, полученные обработкой предварительно экстрагированного луба 1–2 % раствором NaOH при 60 °С в течение 1–2 ч.

Образцы сорбентов, полученные из луба березовой коры, более чем в 4 раза превосходят промышленный энтеросорбент (полифепан) по способности адсорбировать метиленовый голубой, но уступают ему в 1.5 раза в сорбционной емкости по йоду. Отличие в способности образцов из луба и полифепана адсорбировать йод и метиленовый голубой может быть следствием различного соотноше-

ния микро- и мезопор в этих сорбентах. Более объемная молекула метиленового голубого не может проникать в узкие микропоры, доступные для небольшой молекулы йода. С учетом этого обстоятельства можно предполагать, что сорбенты из луба березовой коры имеют более развитую, чем полифепан, мезопористую структуру. По этой причине энтеросорбенты из луба должны обладать более высокой по сравнению с полифепаном способностью поглощать бактерии и крупные органические молекулы.

Различия в свойствах сорбентов из луба березовой коры и полифепана, вероятно, обусловлены отличием их надмолекулярного строения и химического состава. В частности, содержание лигнина в сорбентах из луба составляет от 20 до 28 %, а в полифепане – не ниже 77 %.

Энтеросорбент из луба березовой коры (ЭБК) со следующими характеристиками: влажность 7.4 %, содержание золы 4.9 %, содержание лигнина 28.0 %, сорбционная емкость по йоду 27.9 %, сорбционная емкость по метиленовому голубому 42.5 мг/г, рН водной вытяжки 7.0 – испытан в качестве препарата для лечения острых кишечных инфекций. При тестировании препарат вводили подопытным белым мышам перорально (как при первичном, так и при повторном заражении) в дозе 240 мг/кг (в зависимости от массы разовая доза составляла от 3.5 до 6.0 мг) до исчезновения клинических признаков заболевания. Энтеросорбент применяли в острой фазе течения эшерихиоза у мышей при появлении первых признаков диареи, но не позднее вторых суток течения заболевания, а также на

стадии средней тяжести клинического проявления колибактериоза (через 2–3 сут).

Клинические испытания ЭБК показали, что препарат на практике обеспечивает необходимую энтеросорбцию при острых кишечных инфекциях. На различных стадиях заболевания во всех опытных группах мышей ЭБК оказывал быстрое купирование признаков колибактериоза, наблюдалось ускоренное выздоровление при более легком течении заболевания, чем в контрольной группе мышей, получающей антибиотики.

Перед повторным заражением всем опытным группам мышей вводили энтеросорбент в дозе 200 мг/кг в течение 10 дней, после чего проводили инфицирование. Прием пищи и воды, двигательная активность и динамика массы тела у них не отличались от здоровых животных, ранее не подвергавшихся заражению. В группе контрольных животных, принимавших вместо энтеросорбента антибиотики, эти показатели были значительно хуже.

Энтеросорбент из луба березовой коры оказывал одинаково хорошее действие и при повторном заражении опытных животных. При его использовании отмечалось повышение устойчивости к заражению во всех группах опытных мышей. В то время как в группе контрольных животных после введения первой дозы патологической культуры острое тече-

ние колибактериоза наступало в течение 12–24 ч, у животных, предварительно пролеченных энтеросорбентом, признаки инфекции отсутствовали.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования предложены оптимизированные способы получения дубильных веществ, антоцианидиновых красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры. Необходимость в утилизации последнего, как ожидается, появится при промышленном освоении производства биологически активного бетулина и его производных из внешнего слоя (бересты) березовой коры. Путем интеграции рассмотренных в предыдущих разделах способов получения ценных продуктов из луба можно достичь его безотходной утилизации в рамках технологической схемы, приведенной на рис. 5.

Луб березовой коры содержит смолистые вещества в количестве 3.0–3.2 % от массы абсолютно сухого луба. Предварительное удаление смолистых веществ улучшает качество получаемых из луба дубильных веществ и антоцианидиновых красителей. В работе осуществлен подбор оптимальных условий обессмоливания луба березовой коры следующими неполярными растворителями: петролевым эфиром, гексаном и бензином марки БР-1. Оп-

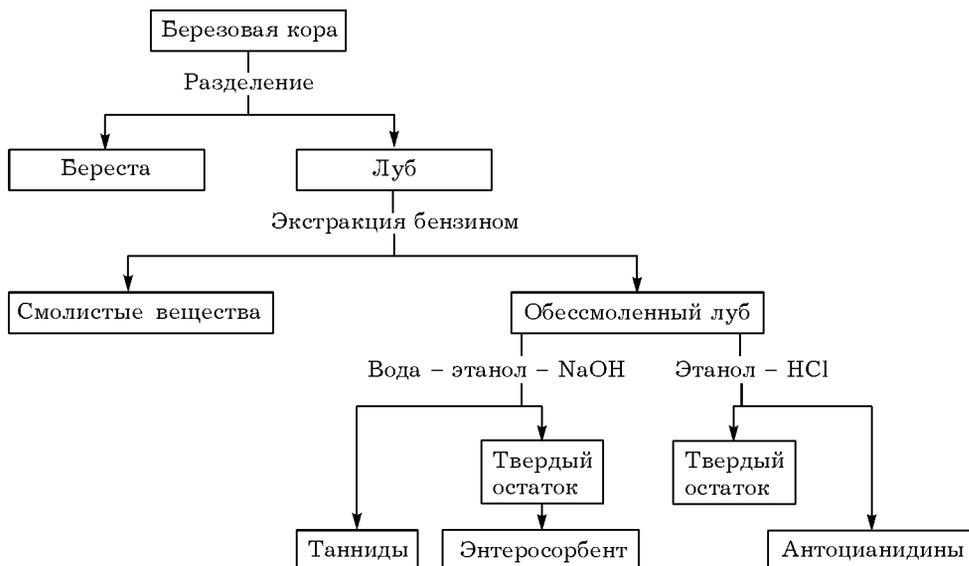


Рис. 5. Схема комплексной переработки луба березовой коры.

тимальная продолжительность обработки луба указанными растворителями в аппарате Сокслета составляет 6–8 ч. Степень извлечения смолистых веществ достигает 97–99 %.

Обессмоленный луб далее можно перерабатывать двумя путями. Обработкой смесью вода – этанол – NaOH выделяют таннины, которые далее могут использоваться для получения природных дубителей, антиоксидантов, консервантов и других ценных фенольных продуктов. Альтернативный вариант переработки включает извлечение из луба окрашенных антоцианидиновых веществ. Их максимальный выход достигается при обработке луба этанолом, содержащим 3.0–3.5 % соляной кислоты.

Выделенные антоцианидины, состоящие преимущественно из цианидинхлорида и дельфинидинхлорида, могут применяться в качестве пищевых красителей, биологически активных добавок, красителей древесины и др. По своему составу они близки к антоцианидинам, выделенным в близких условиях из коры лиственницы сибирской [19].

После экстракционной переработки луба березовой коры остается пористый твердый остаток, из которого извлечена значительная часть полифенолов, смолистых и водорастворимых веществ. Адсорбционная способность твердого остатка увеличивается с ростом степени извлечения экстракционных веществ из луба березовой коры. Подбором соответствующих условий обработки предварительно экстрагированного луба получены энтеросорбенты, свойства которых во многом схожи со свойствами промышленного энтеросорбента, производимого из гидролизного лигнина.

Результаты тестирования энтеросорбентов на животных показали их высокую эффективность в лечении острых кишечных инфекций и дисбактериозов, вызванных применением антибиотиков. Таким образом, новые энтеросорбенты из березовой коры могут найти применение в медицине и ветеринарии.

В целом переработка луба березовой коры при оптимальных режимах на каждой технологической стадии позволяет получить около 3.0 % смолистых веществ, 35–40 % полифе-

нольных и фенольных продуктов, 15 % антоцианидинового красителя и около 41–42 % энтеросорбента. Указанные вещества могут применяться в парфюмерно-косметической, пищевой, кожевенной промышленности, в медицине и ветеринарии.

Авторы выражают благодарность ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (госконтракт № 43.044.112638 от 31.01.02) и Интеграционной программе СО РАН (проект № 33) за финансовую поддержку выполненного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ф. М. К. Ukkonen, V. Era, *Kemia-Kemi*, 6 (1979) 217.
- 2 Н. Д. Похилло, Н. И. Уварова, *Химия природ. соединений*, 3 (1988) 325.
- 3 Р. Jaaskelainen, *Paperi ja Puu*, 10 (1981) 599.
- 4 Г. Н. Черняева, С. Я. Долгодворова, С. М. Бондаренко, Экстрактивные вещества березы, изд. Ин-та леса и древесины СО АН СССР, Красноярск, 1986.
- 5 М. Н. Запрометнов, Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях, Наука, Москва, 1993.
- 6 С. С. Танчев, Антоцианидины в плодах и овощах, Пищевая пром-сть, Москва, 1980.
- 7 В. А. Левданский, Н. И. Полежаева, А. И. Макиевская, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 823.
- 8 Б. Н. Кузнецов, Там же, 9 (2001) 443.
- 9 М. И. Чудаков, Промышленное использование лигнина, Лесная пром-сть, Москва, 1983.
- 10 В. А. Бабкин, В. Р. Леванова, Л. В. Исаева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2 (1994) 559.
- 11 А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991.
- 12 Всесоюзный единый метод исследования в кожевенном обувном и дубильно-экстрактивном производстве (ВЭМ), Москва, 1955.
- 13 Н. G. Ring, T. White, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3901.
- 14 X. Кинле, Э. Бадер, Активные угли и их промышленное применение, Химия, Ленинград, 1984.
- 15 Л. С. Каврук, А. Б. Кононенко, Методические указания по ускорению индикации морганелл, сальмонелл и энтеропатогенных эшерихий адгезивными антигенами в патологическом материале, кормах, объектах окружающей среды в реакции коаглокинации (утверждены департаментом ветеринарии Министерства сельского хозяйства), Москва, 1999.
- 16 Р. З. Пен, Планирование эксперимента в statgraphics, СГТА, Красноярск, 2003.
- 17 Y. Osawa and N. Saito, *Phytochem.*, 7 (1968) 1189.
- 18 E. Bayer, *Angewandte Chemie*, 78 (1966) 834.
- 19 В. N. Kuznetsov, V. A. Levdansky, N. I. Polezhaeva, Proc. 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 417.