

DOI: 10.17516/2782-2214-0029

УДК 57.044

## NATURAL DYES FROM CONIFEROUS PLANT DEBARKING WASTE

Irina V. Krotova\*, Vladimir S. Boev

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

**Abstract.** The need to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere, decarbonization of industrial production makes it urgent to improve many technological schemes, including schemes for complex processing of plant resources. The authors of the article consider the possibility of recycling multi-tonnage waste bark of Siberian coniferous plants to obtain a marketable product – a natural dye for the textile industry.

The study showed that the complex of coloring substances of the bark of Siberian fir, spruce and larch is mainly represented by flavonoid compounds, primarily quercetin, dihydroquercetin, kaempferol and naringin. With the presence of this class of organic compounds, the authors of the article associate the antibacterial activity of aqueous extracts from the waste of the debarking of the studied plants, as well as textile materials dyed by them.

It was found that the optimal mode of extraction of a complex of coloring substances from the studied biomass is extraction with water at a temperature of 95-100 °C for 120-180 minutes at a hydromodule of 1:50.

The coloring of textile fibers of various natures with aqueous extracts of the bark of fir, spruce or Siberian larch gives them a rich beige-orange range of colors. High strength of coloring is recorded in the case of polyamide and mixed polyester fibers, colored with a natural dye from the bark of coniferous plants. The color strength of cotton fibers was assessed as satisfactory, and polyester fibers as insufficient. This circumstance allowed us to draw a conclusion about the expediency of coloring polyamide, cotton and mixed fibers with a natural dye from the waste of debarking coniferous plants, and the futility of such coloring of polyester textile materials.

**Keywords:** natural dye, debarking waste, siberian fir, siberian spruce, siberian larch.

**Citation:** Krotova, I. V., Boev, V. S. (2021). Natural dyes from coniferous plant debarking waste. Trade, service, food industry. Vol. 1(4). Pp. 406-420.

## НАТУРАЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ ОТХОДОВ ОКОРКИ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ

Ирина Владимировна Кротова\*, Владимир Сергеевич Боев

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,

Красноярск, Российская Федерация

**Аннотация.** Необходимость сокращения выбросов в атмосферу парниковых газов и декарбонизации промышленного производства актуализируют усовершенствование многих технологических схем, в том числе комплексной переработки растительных ресурсов. Авторы статьи рассматривают возможность утилизации многотоннажных отходов коры хвойных растений Сибири с получением товарного продукта – натурального красителя для текстильной промышленности.

В ходе проведенного исследования показано, что комплекс красящих веществ коры пихты, ели и лиственницы сибирских преимущественно представлен флавоноидными соединениями, прежде всего кверцетином, дигидрокверцетином, кемпферолом и нарингином. С наличием данного класса органических соединений связана антибактериальная активность водных экстрактов из отходов окорки исследуемых растений, а также окрашенных ими текстильных материалов.

Установлено, что оптимальным режимом извлечения комплекса красящих веществ из исследуемой биомассы является экстракция водой при температуре 95-100 °С в течение 120-180 минут при гидромодуле 1:50.

Колорирование текстильных волокон различной природы водными экстрактами коры пихты, ели или лиственницы сибирских сообщает им насыщенную бежево-оранжевую гамму цветов. Высокая прочность окраски зафиксирована в случае полиамидных и смесовых полиэфирных волокон, колорированных натуральным красителем из коры хвойных растений. Прочность окраски хлопковых волокон оценена как удовлетворительная, а полиэфирных – как недостаточная. Данное обстоятельство позволило сделать вывод о целесообразности колорирования натуральным красителем из отходов окорки хвойных растений полиамидных, хлопковых и смесовых волокон и бесперспективности такого окрашивания полиэфирных текстильных материалов.

**Ключевые слова:** натуральный краситель, отходы окорки, пихта сибирская, ель сибирская, лиственница сибирская.

**Введение.** Российская Федерация обладает значительным запасом лесных ресурсов, покрывающих около 70% ее территории и являющихся важным стабилизирующим природным комплексом страны. Согласно данным исследования российского рынка лесозаготовки и лесопереработки, общий запас древесины РФ составляет свыше 83,1 млрд м<sup>3</sup>. По этому показателю Российская Федерация находится на втором месте после Бразилии (126, 2 млрд м<sup>3</sup>), затем следуют США – 47, Канада – 33 и Китай – 15 млрд м<sup>3</sup> [1]. Вместе с тем по объемам заготовки древесины Российская Федерация занимает пятое место в мире.

Интенсивная заготовка древесины в XX веке привела к значительному сокращению мировых лесных запасов. Как следствие, остро стоит вопрос об эффективном и комплексном использовании таких ресурсов. По оценкам специалистов, ежегодный объем промышленного прироста древесины составляет свыше 83,1 млрд м<sup>3</sup>, допустимый объем изъятия – 626 млн м<sup>3</sup> в лесах различного целевого назначения от всех видов рубок [2]. При этом в 2020 г. только в Российской Федерации объем официальной заготовки древесины составил 217 млн м<sup>3</sup> [3]. По мнению вице-премьера правительства РФ В. Абрамченко, объем незаконных лесозаготовок достигает 30 млн м<sup>3</sup> в год [4].

Сибирские леса – легкие планеты, своего рода «карбоновый полигон», созданный самой природой. Поэтому наряду с предпочтениями в виде благоприятных условий для развития лесоперерабатывающей промышленности на Россию возлагаются и серьезные обязательства по сохранению этого уникального природного богатства. На самом же деле, по оценкам специалистов, при лесопереработке лишь 56% сырья уходит на выпуск пиломатериалов, соответствующих ГОСТ. Все остальное – щепы, опилки и окорка. Как отмечают Т. Х. Усманова и М. Д. Пузырева [5], в Российской Федерации ежегодно образуется порядка 35,5 млн м<sup>3</sup> древесных отходов (32,2% от объемов используемого пиловочника), причем в отвалы идет лучшая, заболонная часть древесины. Из общего объема отходов 34% приходится на трудно используемые: кору (11%), стружку (10%) и опилки (13%), которые содержат большое количество углеводов, фенолов, белков, эфирных масел, витаминов и других ценных соединений,

которые не используются в полной мере. Промышленной переработке подвергают не более 20% образуемой массы отходов.

В связи с этим в настоящее время развитие технологий ресурсосбережения – крайне актуальная задача, отходы деревообрабатывающей отрасли подпадают под категорию материалов, которые нуждаются в рациональном использовании.

Особый интерес в качестве сырья для получения широкого ассортимента ценных органических продуктов представляет кора хвойных пород деревьев. Так, по оценкам специалистов, кора пихты сибирской является ценным сырьем для получения эфирного масла, дубильных веществ, комплекса полифенольных соединений. Кора ели сибирской богата лигнанами и олиголигнанами, то есть сильными антиоксидантами, а также флавоноидами. Кора лиственницы сибирской богата фенольными соединениями и пектинами [6]. Кроме того, она также может служить сырьем для получения фармацевтических и биологически активных препаратов, красящих веществ, грубого корма для животных и прочего.

В связи с этим исследование возможности использования отходов окорки хвойных пород деревьев в качестве источника получения натуральных красителей для текстильной промышленности представляется целесообразным как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Среди причин, сдерживающих темпы роста промышленной переработки коры хвойных пород, специалисты указывают недостаточную изученность потребительских свойств продуктов, полученных из нее, а также отсутствие несложных в применении, но эффективных технологических решений.

Существующие способы переработки коры хвойных пород в основном можно разделить на три группы:

- компостирование позволяет получить качественное удобрение;
- экстракция используется в случаях, когда необходимо выделить дубильный экстракт и пектин;
- пиролиз (нагрев без доступа воздуха при высокой температуре) и последующая активация перегретым паром позволяет получить активированный уголь.

Известны также способы получения водных экстрактов, используемых в качестве красителей в текстильной промышленности (патент РФ 2175668), и оборудование для их получения (патент РФ 116780).

Однако все вышеупомянутые методы требуют дорогостоящего и трудно перемещаемого оборудования (экстракция органическими растворителями, пиролиз), энергозатратны (заморозка – разморозка воды для промывки) либо дают на выходе крупнотоннажный продукт невысокой стоимости (мульчирование).

В связи с этим представляется целесообразным разработать дешевый и доступный способ утилизации отходов окорки хвойных растений с получением товарных продуктов технического назначения.

Целью настоящей работы стало исследование перспективности извлечения полифенольного комплекса из коры хвойных растений с последующим его использованием в качестве натурального красителя для текстильной промышленности.

**Материалы и методы.** В качестве исходного сырья использовали отходы окорки хвойных пород древесины – пихты сибирской, которые отбирали из партий сырья на приемной площадке ООО «Деревообрабатывающая компания «Енисей» (ООО «ДоК «Енисей», Красноярский край, пос. Березовка, ул. Тракторная, 87/1) после окорки бревен при сроке хранения отходов не более одного месяца.

Отбор проб производили в соответствии с ГОСТ 33563-2015 «Биотопливо твердое. Отбор проб» [7]. Определение влажности и водорастворимых веществ в исследуемой биомассе выполняли по стандартным методикам [8]. Суммарное

содержание красящих веществ устанавливали по оптической плотности экстрактов, измеренной на спектр/офотометре «КФК-3» при  $\lambda=490$  нм (зеленый фильтр). В качестве эталонного использовали водный раствор рутина концентрацией 0,5-1,0%. Расчет суммарной концентрации красящих веществ по рутину осуществляли путем построения калибровочного графика.

Химический состав водных экстрактов анализировали методом тонкослойной хроматографии, как описано в [9], а их антибактериальную активность – по методике, представленной в [10]. В качестве тест-объектов использовали музейные культуры условно патогенных бактерий *Klebsiella pneumonia* Т 904, *Escherichia coli* ATCC 39/21141, *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, *Proteus vulgaris*, а также штамм сапротрофных бактерий *Micrococcus luteum*.

С целью определения устойчивости окраски текстильных материалов к комплексу физико-механических воздействий из показателей, рекомендуемых ГОСТ 9733.0-83 [11], были выбраны те, которые в основном определяются характером связи «краситель-волокно»: устойчивость окраски к стиркам (ГОСТ 9733.4-83), к действию пота (ГОСТ 9733.6-83), к сухому и мокрому трению (ГОСТ 9733.27-83).

Исследование проводили на лабораторной базе кафедры товароведения и экспертизы товаров Сибирского федерального университета. Изучение микробиологической активности экспериментальных образцов выполнено в лаборатории микробиологии Института леса им. В.Н. Сукачева ФИЦ КНЦ СО РАН.

**Обсуждение.** Литературные данные по исследованию экстрактивных веществ коры хвойных растений очень скудные. В открытой научной печати имеется несколько работ, посвященных исследованию химического состава экстрактивных веществ коры хвойных растений, естественно произрастающих в Сибири [6, 12, 13, 15, 18]. Опубликованных исследований по биоцидной активности водных экстрактов из рассматриваемого растительного сырья обнаружить не удалось. Более того, в настоящее время серьезные изыскания по созданию технологии производства модифицированных красителей из коры хвойных растений в открытой печати отсутствуют. Близкими к настоящему исследованию являются работы:

1. Способ переработки коры лиственницы сибирской и даурской, включающий последовательную экстракцию коры гексаном, этилацетатом и водой с последующей карбонизацией остатка коры в активированный уголь [14]. Недостатком данного метода следует признать низкий выход красителя.

2. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы [15]. Однако авторы данной разработки не рассматривают возможность использования полученного экстракта в качестве красильного раствора.

3. Способ получения концентрата водного экстракта коры лиственницы сибирской [16], где разработана технология извлечения и концентрирования полифенольного комплекса из коры лиственницы сибирской и исследована возможность окраски полученным красителем полиамидных волокон. Однако возможность окрашивания волокон иной природы здесь не рассматривалась.

Таким образом, анализ литературы позволяет признать целесообразным изучение химического состава и антибактериальной активности водных экстрактов коры хвойных сибирских растений с последующим их использованием для колорирования текстильных материалов различной природы.

**Полученные результаты.** Результаты исследования количественного содержания водорастворимых веществ в коре ели, пихты и лиственницы сибирских приведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание водорастворимых веществ в исследуемом растительном сырье  
Table 1. The content of water-soluble substances in the studied plant raw materials

Определяемый параметр	Вид растительного сырья		
	Кора пихты	Кора ели	Кора лиственницы
Влажность, %	6,41±0,05	5,92±0,05	6,25±0,05
Содержание водорастворимых веществ, % от а.с.н.	9,22±0,05	3,16±0,05	3,41±0,05

Как следует из представленных в табл. 1 данных, наибольшее количество водорастворимых веществ содержит кора пихты сибирской, что в целом соответствует имеющимся в литературе данным [12].

Заметное содержание водорастворимых веществ в исследуемом растительном сырье актуализировало задачу определения оптимального режима их извлечения. Выбор режима экстракции можно осуществить либо построением математической модели процесса экстрагирования, либо эмпирическим путем. В данной работе выбран второй способ решения указанной задачи.

В связи с тем, что основу комплекса красящих веществ коры хвойных растений составляют флавоноидные соединения [13], их устойчивость в интервале температур от 95 до 105 °С позволяет проводить экстракцию при температуре кипения экстрагента – воды. С точки зрения ведения технологического процесса в условиях реального производства указанный температурный режим очень удобен, так как не требует использования специального технологического оборудования для поддержания заданной температуры экстракции, например применения термостата.

Известно, что кора хвойных растений гигроскопична [17]. Данное обстоятельство делает нецелесообразным использование гидромодуля ниже 20, так как количество впитанной корой воды не позволяет получить достаточного объема экстракта при меньшем гидромодуле.

Для определения оптимального значения гидромодуля была проведена серия экстракций с модулем, изменяющимся в диапазоне от 30 до 60 единиц, и оценено количество извлеченных водорастворимых веществ. Время экстрагирования составило 60 минут.

Результаты исследования полноты извлечения водорастворимых веществ из исследуемой биомассы при различном значении гидромодуля представлены на рис. 1.

Как следует из представленных на рис. 1 экспериментальных данных, количество извлеченных из коры пихты сибирской водорастворимых веществ находится в диапазоне от 8,91 до 9,20 вес.%. Однако проведение процесса при гидромодуле 30 привело не только к наименьшей из полученных степени экстрагирования комплекса водорастворимых веществ, но и сопровождалось практически полным поглощением экстрагента корой. Это вызвало определенные трудности с отделением экстракта от сырья: пришлось использовать дополнительно процедуру отжима прессованием. Известно, что любая дополнительная технологическая операция приводит к удорожанию конечного продукта производства. Данное обстоятельство побудило отказаться от использования гидромодуля ниже 40 единиц.

Было установлено, что при гидромодуле 40 количество водорастворимых веществ, извлеченных из коры пихты сибирской, составило 9,10 вес.%, при модуле 50 – 9,20 вес.%, а при гидромодуле 60 – 9,18 вес.%.

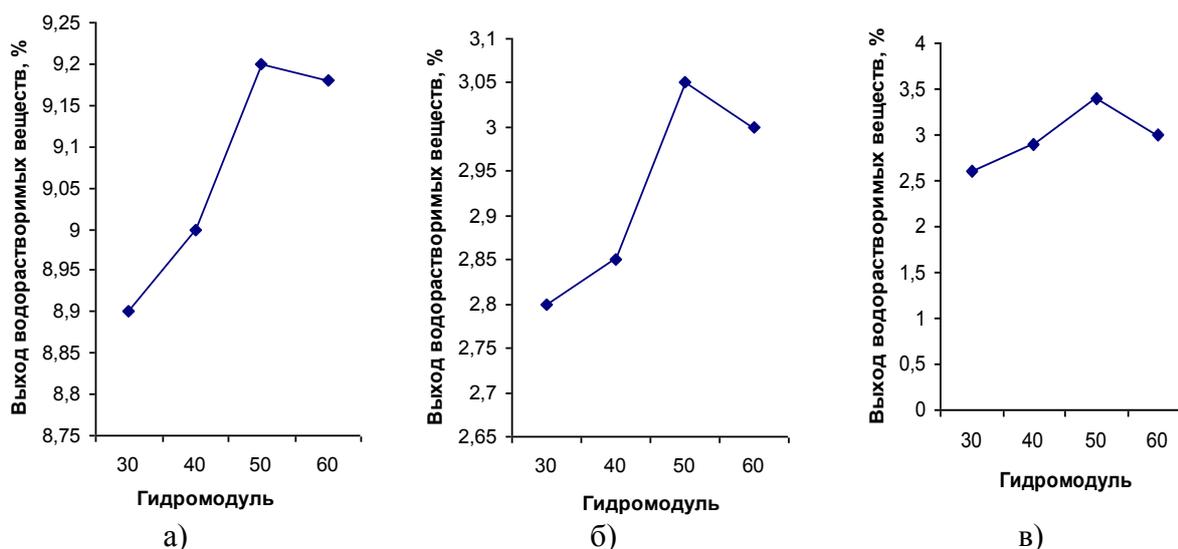


Рисунок 1. Зависимость выхода водорастворимых веществ от гидромодуля (время экстрагирования – 60 мин,  $T = 100 \pm 2^\circ\text{C}$ , доверительный интервал измерений  $\pm 0,01$ ):

а) кора пихты сибирской; б) кора ели сибирской; в) кора лиственницы сибирской

Figure 1. Dependence of the yield of water-soluble substances on the hydromodule (extraction time – 60 min,  $T = 100 \pm 2^\circ\text{C}$ , confidence interval of measurements  $\pm 0.01$ ):

a) bark of siberian fir; b) bark of siberian spruce; c) bark of siberian larch

Таким образом, если учитывать погрешность измерений в ходе проведения эксперимента, необходимо констатировать, что при гидромодуле 50 и выше достигается максимальная в рассматриваемых условиях степень извлечения комплекса водорастворимых соединений из анализируемой биомассы. Данное обстоятельство, а также необходимость концентрирования полученного экстракта на последующих стадиях технологического процесса получения готового продукта – натурального красителя из коры пихты сибирской – позволяет в качестве оптимального рекомендовать гидромодуль 1:50.

В случае коры ели сибирской и лиственницы сибирской зафиксированы аналогичные зависимости. Таким образом, в качестве оптимального гидромодуля следует рассматривать его значение, равное 50.

Динамику процесса экстрагирования изучали в интервале от 30 до 300 минут. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Динамика извлечения водорастворимых веществ из коры пихты сибирской, ели сибирской и лиственницы сибирской (гидромодуль 50,  $T = 100 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Table 2. Dynamics of extraction of water-soluble substances from the bark of siberian fir, siberian spruce and siberian larch (hydromodule 50,  $T = 100 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Продолжительность экстрагирования, мин.	Выход экстрактивных веществ из исследуемой биомассы, %		
	Кора пихты сибирской	Кора ели сибирской	Кора лиственницы сибирской
30	7,95 $\pm$ 0,01	1,72 $\pm$ 0,01	1,98 $\pm$ 0,01
60	9,20 $\pm$ 0,01	3,05 $\pm$ 0,01	3,40 $\pm$ 0,01
120	9,12 $\pm$ 0,01	3,10 $\pm$ 0,01	3,42 $\pm$ 0,01
180	9,10 $\pm$ 0,01	2,96 $\pm$ 0,01	3,42 $\pm$ 0,01
240	9,00 $\pm$ 0,01	2,92 $\pm$ 0,01	3,44 $\pm$ 0,01
300	8,80 $\pm$ 0,01	2,88 $\pm$ 0,01	3,39 $\pm$ 0,01

Как следует из приведенных данных, динамика извлечения экстрактивных веществ носит нелинейный характер, а увеличение продолжительности экстракции свыше 60 минут не дает заметного роста выхода конечного продукта: фиксируемые изменения количества извлекаемых веществ лежат в пределах ошибки определения. Более того, увеличение продолжительности экстракции свыше 180 минут приводит к уменьшению содержания растворенных веществ, что, по-видимому, связано с протеканием побочных конденсационных процессов в многокомпонентной системе в процессе длительного нагревания. Следовательно, увеличение времени экстракции свыше 180 минут нецелесообразно, так как это сопряжено с дополнительным расходом ресурсов тепла и электричества.

Качественный химический состав водных экстрактов коры исследуемых хвойных растений был определен методом тонкослойной хроматографии. Фотографии хроматографических пластин с результатами разделения водного экстракта коры лиственницы сибирской на индивидуальные вещества приведены на рис. 2, а водного экстракта коры ели и пихты сибирских – на рис. 3.

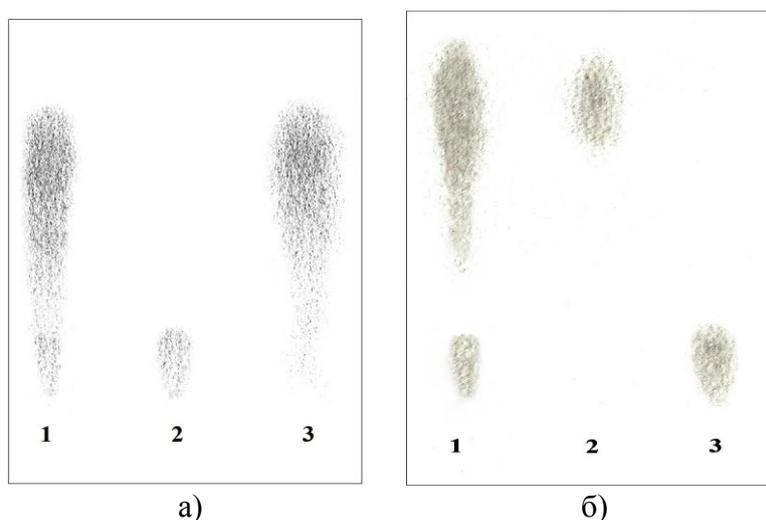


Рисунок 2. Хроматограммы водного экстракта коры лиственницы сибирской в тонком слое (условия хроматографирования: сорбент – silufol UV 254; элюент – смесь растворителей: н-бутанол – уксусная кислота – вода в соотношении 4:1:5; время хроматографирования – 60 минут):

а) 1 – водный экстракт, 2 – кверцетин марки ЧДА, 3 – нарингин марки ЧДА;

б) 1 – водный экстракт, 2 – кемпферол марки ЧДА, 3 – кверцетин марки ЧДА.

Figure 2. Chromatogram of an aqueous extract of the bark of siberian larch in a thin layer (terms of chromatographically: sorbent – silufol UV 254; eluent a mixture of solvents: n-butanol – acetic acid – water in the ratio 4:1:5; time chromatographically – 60 minutes):

а) 1 – water extract, 2 – quercetin, 3 – naringin;

б) 1 – aqueous extract, 2 – kaempferol, 3 – quercetin.

В результате проведенного исследования было установлено, что в водном экстракте коры лиственницы сибирской в основном присутствуют соединения кверцетина ( $R_f = 0,77$ ), нарингина ( $R_f = 0,61$ ) и кемпферола ( $R_f = 0,90$ ). Данное обстоятельство подтверждается как сравнением расчетной величины коэффициентов движения для выявленных на хроматограмме индивидуальных соединений с табличными данными, так и результатами параллельного хроматографирования анализируемого водного экстракта с индивидуальными веществами-«свидетелями», имеющими квалификацию «ЧДА» (см. рис. 2).

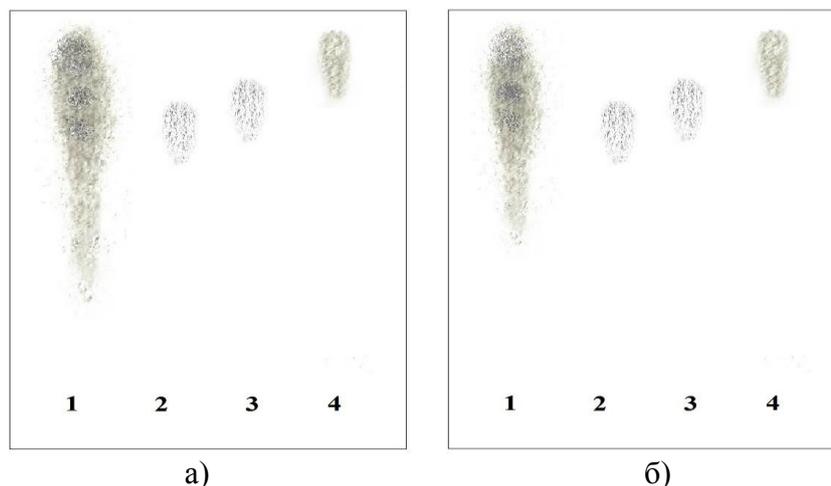
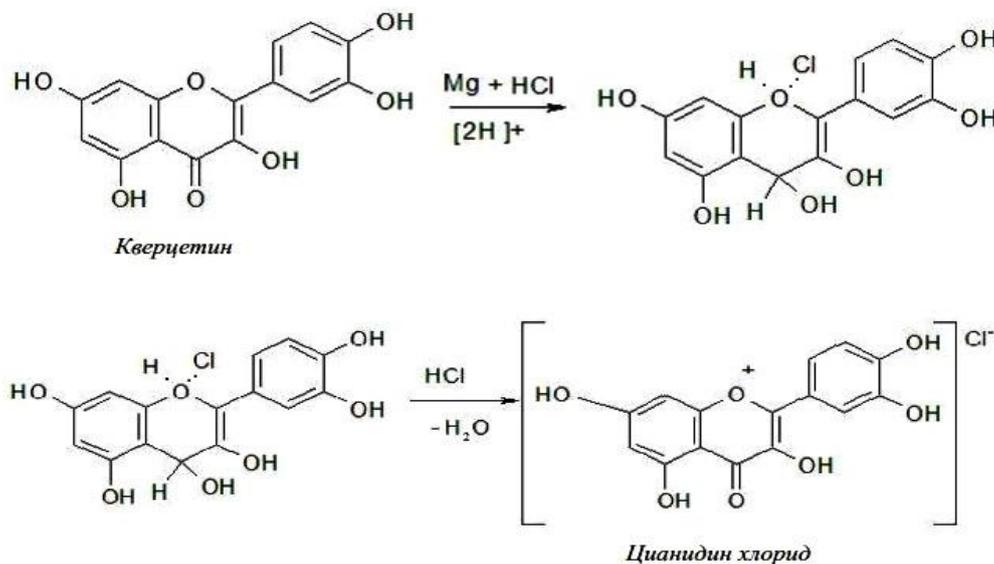


Рисунок 3. Хроматограммы водных экстрактов коры ели и пихты сибирских:  
 а) 1 – водный экстракт коры пихты сибирской, 2 – кверцетин, 3 – дигидрокверцетин, 4 – кемпферол;  
 б) 1 – водный экстракт коры ели сибирской, 2 – кверцетин, 3 – дигидрокверцетин, 4 – кемпферол

Figure 3. Chromatograms of aqueous extracts of Siberian spruce and fir bark:  
 а) 1 – water extract of Siberian fir bark, 2 – quercetin, 3 – dihydroquercetin, 4 – kaempferol;  
 б) 1 – aqueous extract of Siberian spruce bark, 2 – quercetin, 3 – dihydroquercetin, 4 – kaempferol

Исследование химического состава водных экстрактов коры пихты сибирской и ели сибирской показало, что в них в основном присутствуют соединения кверцетина ( $R_f = 0,77$ ), дигидрокверцетина ( $R_f = 0,79$ ) и кемпферола ( $R_f = 0,90$ ) (см. рис. 3). Полученные нами результаты согласуются с имеющимися немногочисленными литературными данными [18].

В составе водного экстракта коры ели сибирской, согласно данным Л. А. Остроуховой с соавт. [13], следовало ожидать наличия таксифолина (дигидрокверцетина). Однако нами, помимо указанного флавананола, идентифицированы также флаванолы кверцетин и кемпферол. Причем результаты, полученные методом тонкослойной хроматографии, подтверждены и специфическими реакциями, в частности проведением цианидиновой пробы:



Наличие же дигидрокверцетина в водном экстракте коры ели сибирской подтверждено взаимодействием с раствором аммиака. При этом наблюдалось желтое окрашивание, переходящее при нагревании в оранжевое.

В связи с тем, что состав коры лиственницы сибирской подробно исследован [6], задача идентификации, решаемая в ходе данного эксперимента касалась лишь качественного состава экстракта.

Известно, что выделение флавоноидов в чистом виде возможно при обработке их водных растворов уксуснокислым свинцом. В результате установлено, что в исследуемых водных экстрактах присутствуют флавоноиды как в чистом виде, так и в форме эфиров. Это подтверждается экстракцией компонентов полярными и неполярными растворителями, причем соотношение флавоноидов и их эфиров в исследуемой биомассе составляет приблизительно 1:1, о чем свидетельствуют почти одинаковая оптическая плотность соответствующих растворов.

В связи с тем, что окрашивание текстильных материалов предполагалось не индивидуальным красителем, а комплексом красящих веществ, извлекаемых из отходов окорки хвойных растений путем водной экстракции, задача количественного определения свелась к установлению суммарного содержания флавоноидов в исследуемом растительном сырье. Определение проводили с помощью спектрофотометрического анализа. Суммарная концентрация красящих веществ в пересчете на рутин представлена в табл. 3.

Таблица 3. Суммарное содержание флавоноидов в исследуемых водных экстрактах при различных режимах экстрагирования (гидромодуль 50)

Table 3. The total content of flavonoids in the studied aqueous extracts under various extraction modes (hydromodule 50)

Продолжительность экстрагирования, мин	Содержание флавоноидов (по рутину) в водных экстрактах исследуемой биомассы, %		
	Кора пихты сибирской	Кора ели сибирской	Кора лиственницы сибирской
60	1,3±0,014	0,2±0,025	1,6±0,018
120	1,5±0,007	0,5±0,019	2,0±0,015
180	1,7±0,004	0,6±0,018	2,1±0,015
240	1,6±0,005	1,0±0,017	2,2±0,015
300	1,2±0,015	0,8±0,015	2,1±0,015

Как следует из представленных в табл. 3 данных, с ростом продолжительности процесса экстрагирования суммарное содержание флавоноидов в исследуемых экстрактах меняется нелинейно: сначала оно увеличивается по мере роста продолжительности экстракции и достигает максимального значения при  $\tau = 180$  мин в случае коры пихты сибирской и  $\tau = 240$  мин – коры ели и лиственницы сибирских. Однако дальнейшее увеличение продолжительности экстрагирования приводит к уменьшению суммарного содержания флавоноидов, что, по-видимому, может быть объяснено протеканием побочных процессов, например окисления при длительном нагревании.

Таким образом, проведенные эмпирические исследования процесса извлечения комплекса красящих веществ из отходов окорки хвойных растений позволили определить оптимальный режим водной экстракции:

- гидромодуль 50;
- продолжительность 120 мин;
- температура экстракции 95-100 °С.

Наличие веществ фенольной природы в водных экстрактах коры хвойных растений дает основание для ожидания определенной биоцидной активности последних.

Действительно, ранее проведенные нами исследования [9, 10] позволили выявить высокую антибактериальную активность водных экстрактов коры хвойных растений по отношению к условно патогенным бактериям 3-4 классов опасности, которые в разной степени способны вызывать септические осложнения и отличаются повышенной устойчивостью ко многим дезинфицирующим средствам и антибиотикам. Эти бактерии санитарно показательны и часто встречаются при осложнениях различных заболеваний в клиниках. Данное обстоятельство приобрело особое значение в условиях развивающейся пандемии новой коронавирусной инфекции COVID-19.

В частности, было отмечено, что свежеприготовленные водные экстракты коры лиственницы сибирской обладают биоцидной активностью по отношению к условно патогенным бактериям в течение 22 часов. Срок хранения исследованных водных экстрактов влияет на их бактерицидную активность. Установлено, что через 120 суток она сохраняется лишь по отношению к двум из четырех исследованных условно патогенных тест-культур (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*).

Водные экстракты коры пихты и ели сибирских не проявили угнетающего действия по отношению к *Escherichia coli*. Данное обстоятельство можно объяснить отсутствием в составе экстрактивных веществ коры пихты сибирской и ели сибирской нарингина, так как именно этот флавоноид присутствует в водном экстракте лиственницы сибирской и, как показано в [10], проявляет активность по отношению к *Escherichia coli*. Все другие использованные тест-культуры были чувствительны к исследуемым экстрактам.

Более чувствительной бактерией к действию водного экстракта коры пихты сибирской явилась *Klebsiella pneumoniae*. Вероятно наблюдаемый эффект связан с наличием в последнем, помимо флавоноидов, значительного количества терпенов –  $\alpha$ -пинена, камфена, борнилацетата и других, которые в основном отгоняются с паром в процессе экстракции, но частично остаются в водной фазе. Их ярко выраженное фитонцидное действие оказывается губительным как для грамположительных (*S. aureus*, *M. luteum*), так и для грамотрицательных (*K. pneumoniae*, *P. vulgaris*) бактерий [9].

Водный экстракт коры ели сибирской обладает меньшей бактерицидной активностью, чем водный экстракт коры пихты сибирской. В ходе проведенных наблюдений установлено, что его максимальная активность приходится на 1-3 сутки. Далее антибактериальное действие экстракта *Picea obovata* идет на спад и на 13 сутки фиксируется наличие роста всех тестируемых условно патогенных культур.

По отношению к сапротрофной бактерии *Micrococcus luteum* все исследованные водные экстракты активны, причем свежеприготовленный водный экстракт коры пихты сибирской обладает более высокой биоцидной активностью в сравнении с водным экстрактом коры ели и лиственницы сибирских.

Известно, что сапротрофные бактерии обладают антагонистической активностью ко многим микроорганизмам (например, к фитопатогенным). Они часто встречаются в почве, воде, на продуктах питания, где, развиваясь в больших количествах, способны вызывать порчу. Это обстоятельство позволило нам рекомендовать водные экстракты коры хвойных растений к использованию как с целью придания антибактериальных свойств текстильным материалам [16], так и в качестве антисептических средств для обработки специализированных изделий из древесины: детская мебель, лотки для хлебобулочных изделий, кухонная утварь и прочее [19].

Химический состав, наличие интенсивной окраски и высокая биоцидная активность водных экстрактов коры исследуемых хвойных растений стали основанием для их применения в качестве натурального красителя для текстильных волокон различной химической природы. Проведенные нами исследования [19] показали, что изучаемые экстракты способны окрашивать в бежево-оранжевую гамму цветов как натуральные (хлопок, шерсть), так и смесовые волокна.

Полученные водные экстракты использовали для отработки в лабораторных условиях режимов окрашивания полиамидных, хлопковых, полиэфирных и смесовых волокон.

Исследование прочности окрасок текстильных материалов по отношению к стирке, действию пота, сухому и мокрому трению показало, что в случае полиамидных или смесовых волокон на основе полиэфира, окрашенных натуральным красителем из коры пихты, ели или лиственницы сибирских, окраску можно оценить как особо прочную. В случае хлопковых волокон данный показатель был оценен как удовлетворительный, а волокна из 100 %-ного полиэфира проявили недостаточно прочную окраску.

Полученные результаты окрашивания хлопкового и полиамидного волокна объясняются не только высокой сорбционной способностью, связанной с его рыхлой структурой, но и химическим взаимодействием за счет образования водородных связей между функциональными группами флавоноидов и спиртовыми гидроксилами макромолекул целлюлозы или пептидными группами полиамида соответственно. Этими же особенностями физико-химических свойств можно объяснить значительное поглощение красителя из красильного раствора в случае смесовых волокон. При этом очевидна закономерность: с ростом процентного содержания хлопка в составе текстильного материала сорбционная способность последнего увеличивается. В случае 100 %-ного полиэфирного волокна низкая стойкость окраски, по-видимому, может быть объяснена преимущественной сорбцией красителя на поверхности волокна и незначительным проникновением в структуру пор последнего.

Еще одним аргументом в пользу применения водных экстрактов коры хвойных растений в качестве натурального красителя явилось сохранение антибактериальной активности полиамидными, хлопковыми и смесовыми материалами в процессе эксплуатации (после пяти стирок).

**Выводы и дискуссионные вопросы.** На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Комплекс красящих веществ коры пихты, ели и лиственницы сибирских преимущественно представлен флавоноидными соединениями. Известно, что последние обладают устойчивостью в интервале температур 90-100 °С. Это позволило отработать разные режимы водной экстракции и определить оптимальный. Показано, что оптимальным режимом извлечения красителя из исследуемой биомассы является экстракция водой при температуре 95-100 °С в течение 120-180 минут при гидромодуле 1:50.

Изучение биоцидной активности водных экстрактов коры хвойных растений, а также окрашенных ими волокон различной природы показало, что исследуемые экстракты повышают биостойкость полиамидных, хлопковых и смесовых текстильных материалов. Молекулы флавоноидных соединений в основном адсорбируются на поверхности полиэфирных волокон, не диффундируя вглубь, что приводит к потере текстильными полиэфирными материалами антибактериальной активности после стирки.

Колорирование текстильных волокон различной природы водными экстрактами коры пихты, ели или лиственницы сибирских сообщает им насыщенную бежево-оранжевую гамму цветов.

Высокая прочность окраски зафиксирована в случае полиамидных и смесовых полиэфирных волокон, колорированных натуральным красителем из коры хвойных растений. Прочность окраски хлопковых волокон оценена как удовлетворительная, а полиэфирных – как недостаточная. Данное обстоятельство позволило сделать вывод о целесообразности колорирования натуральным красителем из отходов окорки хвойных растений полиамидных, хлопковых и смесовых волокон, и бесперспективности такого окрашивания полиэфирных текстильных материалов.

Все это позволило рекомендовать текстильные материалы на основе полиамидных, хлопковых или смесовых волокон, окрашенных натуральным красителем из коры хвойных растений, для изготовления детской, спортивной, специализированной (например, медицинской) одежды, корсетного белья и чулочно-носочных изделий.

Однако использование водных экстрактов из отходов окорки хвойных растений, помимо описанных достоинств, актуализирует ряд вопросов, носящих дискуссионный характер. В первую очередь, по мнению авторов статьи, к ним следует отнести следующие проблемные аспекты.

1. Использование водного экстракта из отходов окорки достаточно экономично, но требует решения вопроса его концентрирования для возможной транспортировки и использования в качестве натурального красителя на специализированных предприятиях. Известны разные способы концентрирования экстрактов: высушивание в вакуумном сушильном шкафу; концентрирование раствора в инфракрасном сушильном шкафу; выпаривание при нормальных условиях и ряд других. Необходимо проведение дополнительных исследований по сравнительному анализу возможных способов концентрирования с целью определения оптимального как с экономической, так и с технологической точки зрения.

2. Проведенные авторами статьи исследования полноты извлечения комплекса флавоноидов из исследуемого растительного сырья показали, что в условиях водной экстракции удастся получить выход указанных соединений в пределах 55-60 % от их общего содержания в коре хвойных растений. Данное обстоятельство делает актуальным поиск способов активизации исследуемой биомассы с целью увеличения выхода комплекса красящих веществ. В качестве одного из возможных путей решения проблемы нами рассмотрено использование в качестве способа активации сырья метода неизобарного парокрекинга (или так называемого «взрывного» автогидролиза). В ряде исследований [6, 20] была доказана перспективность данной технологии расщепления лигноуглеводного комплекса растительного сырья с последующим увеличением выхода индивидуальных компонентов. Однако перспективность использования данного способа активации отходов окорки хвойных растений требует дополнительного исследования.

#### **Библиографический список**

1. Садртдинов, А. Р. Перспективные направления переработки неликвидной древесной биомассы лесозаготовок и деревообработки [Текст] / А. Р. Садртдинов, Л. М. Исмагилова, Р. Р. Мухаметзянов // Актуальные направления научных исследований XXI века. Теория и практика. – 2014. – Т. 2, № 2-3 (7-3). – С. 117-119.

2. Мохирев, А. П. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования [Текст] /

А. П. Мохирев, Ю. А. Безруких, С. О. Медведев // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2, ч. 2. – С. 81.

3. Официальный сайт Федерального агентства лесного хозяйства РФ [Электронный ресурс]. – URL: <https://rosleshoz.gov.ru/>.

4. Абрамченко, В. ФГИС ЛК делает лесное хозяйство максимально прозрачным [Электронный ресурс] / В. Абрамченко. – URL: <https://rg.ru/2020/12/15/abramchenko-fgis-lk-sdelat-lesnoe-hoziajstvo-maksimalno-prozrachnym.html>.

5. Усманова, Т. Х. Переработка лесных отходов как перспективное направление социально-экономического развития Иркутской области [Текст] / Т. Х. Усманова, М. Д. Пузырева // Управленческие науки в современном мире. – 2016. – Т. 1. – С. 361-364.

6. Кондратюк, Т. А. Получение и оценка потребительских свойств пищевой продукции из коры лиственницы сибирской: дис. ... канд. техн. наук : 05.18.15 [Текст] / Кондратюк Татьяна Алексеевна. – Кемерово, 2009. – 172 с.

7. ГОСТ 33563-2015 (EN 14778:2011). Биотопливо твердое. Отбор проб. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 33 с.

8. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – Москва : Экология, 1991. – 320 с.

9. Waste management of dark coniferous trees debarking for producing antibacterial preparations [Electronic resource] / I. V. Krotova, G. S. Gulenkova, N. A. Osmolovskaya, R. Yu. Smirnov // International Scientific Conference AGRITECH-2019: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies (20-22 June 2019, Krasnoyarsk) ; IOP Conference Series: Earth and Environmental Series (EES). – 2019. – Vol. 315, Is. 5. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/315/5/052033>.

10. Исследование антибактериальной активности водных экстрактов коры лиственницы сибирской [Текст] / И. В. Кротова, И. Д. Гродницкая, А. Н. Кузина [и др.] // Вестник КрасГАУ. – 2017. – № 5(128). – С. 163-169.

11. ГОСТ 9733.0-83. Материалы текстильные. Общие требования к методам испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям (с изменениями № 1-4). – Москва: Стандартиформ, 1986. – 33 с.

12. Ушанова, В. М. Переработка древесной зелени и коры пихты сибирской с получением биологически активных продуктов [Текст] / В. М. Ушанова // Хвойные бореальной зоны. – 2013. – № 1-2. – С. 138-142.

13. Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix Sibirica* L.), сосны (*Pinus Sylvestris* L.), пихты (*Abies Sibirica* L.), ели (*Picea Obovata* L.) и кедра (*Pinus Sibirica Du Tour*) / Л. А. Остроухова, Т. Е. Федорова, Н. А. Онучина [и др.] // Химия растительного сырья. – 2018. – № 4. – С. 185-195.

14. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, С. Г. Дьячкова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 5. – С. 105-115.

15. Патент 2083674 Российская Федерация, МПК С 14 С3/10. Способ получения дубильного экстракта из коры лиственницы [Электронный ресурс] / Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, Т. А. Шилкина, Н. И. Полежаева; заявитель и патентообладатель Институт химии природного органического сырья СО РАН. – Заявл. 22.12.1993, опубл. 10.07.1998, Бюл. № 19. – URL: [https://rusneb.ru/catalog/000224\\_000128\\_0002083674\\_19970710\\_C1\\_RU/](https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002083674_19970710_C1_RU/).

16. Кузина, А. Н. Возможность утилизации коры лиственницы сибирской с получением красителей для текстильной промышленности / А. Н. Кузина, И. А. Пуховой, И. В. Кротова // Современные проблемы развития техники, экономики и общества: материалы междунар. науч.-практ. конф. (14 марта 2016 г.). – Казань, 2016. – С. 53-56.

17. Семенович, А. В. Сорбционные свойства модифицированной коры *Larix sibirica* L., *Pinus sylvestris* L., *Abies sibirica* L. : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Семенович Анжелика Владимировна. – Красноярск, 2013. – 178 с.

18. Громова, А. С. Фенольные соединения коры некоторых видов ели, пихты и сосны : дис. ... канд. хим. наук : 02.10.00 [Текст] / Громова Александра Степановна. – Новосибирск, 1975. – 160 с.

19. Смирнов, Р. Ю. Перспективы использования отходов окорки темнохвойных пород в производстве потребительских товаров [Электронный ресурс] / Р. Ю. Смирнов, И. В. Кротова // Проблемы развития рынка товаров и услуг: перспективы и возможности субъектов РФ : сб. материалов V Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Красноярск, 17-18 мая 2019 г.) / под общ. ред. Ю. Ю. Суловой; Сиб. федер. ун-т. – Красноярск, 2019. – С. 506-510. – URL: <https://bik.sfu-kras.ru/ft/LIB2/ELIB/b65/free/i-204584959.pdf>.

20. Кротова, И. В. Поведение компонентов древесины осины в условиях взрывного автогидролиза: дис...канд. хим. наук : 02.00.04 / Кротова Ирина Владимировна. – Красноярск, 1997. – 168 с.

## References

1. Sadrtdinov, A. R., Ismagilova, L. M. & Mukhametzyanov, R. R. (2014). Perspective directions of processing of illiquid wood biomass of logging and woodworking. Actual directions of scientific research of the XXI century. Theory and practice. 2. 2-3 (7-3). 117-119.

2. Mohirev, A. P., Bezrukikh, Yu. A. & Medvedev, S. O. (2015). Processing of wood waste from timber industry enterprises as a factor of sustainable nature management. Engineering Bulletin of the Don. 2-2. 81.

3. Official website of the Federal Forestry Agency of the Russian Federation [Electronic resource]. URL: <https://rosleshoz.gov.ru/>.

4. Abramchenko, V. FGIS LC makes forestry as transparent as possible [Electronic resource]. URL: <https://rg.ru/2020/12/15/abramchenko-fgis-lk-sdelat-lesnoe-hoziajstvo-maksimalno-prozrachnym.html>.

5. Usmanova, T. H., Puzyreva, M. D. (2016). Processing of forest waste as a promising direction of socio-economic development of the Irkutsk region. Managerial sciences in the modern world. 1. 361-364.

6. Kondratyuk, T. A. (2009). Obtaining and evaluation of consumer properties of food products from the bark of Siberian larch: dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Kemerovo. 172 p.

7. GOST 33563-2015 (EN 14778:2011). Biofuels are solid. Sampling. Moscow : Standartinform, 2016. 33.

8. Obolenskaya, A. V., Yelnitskaya, Z. P. & Leonovich, A. A. (1991). Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moscow : Ecology. 320 p.

9. Krotova, I. V., Gulenkova, G. S., Osmolovskaya, N. A. & Smirnov, R. Yu. (2019). Waste management of dark coniferous trees debarking for producing antibacterial preparations [Electronic resource]. International Scientific Conference AGRITECH-2019: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies (20-22 June 2019,

Krasnoyarsk) ; IOP Conference Series: Earth and Environmental Series (EES). 315. 5. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/315/5/052033>.

10. Krotova, I. V., Grodnitskaya, I. D., Kuzina, A. N., Kondakova, O. E. & Shishkina, I. V. (2017). Investigation of antibacterial activity of aqueous extracts of Siberian larch bark. *Bulletin of KrasGAU*. 5(128). 163-169.

11. GOST 9733.0-83. Textile materials. General requirements for methods of testing the resistance of paints to physical and chemical influences (with amendments No. 1-4). Moscow: Standartinform, 1986. 33 p.

12. Ushanova, V. M. (2013). Processing of woody greenery and bark of Siberian fir with the production of biologically active products. *Coniferous boreal zones*. 1-2. 138-142.

13. Ostroukhova, L. A., Fedorova, T. E., Onuchina, N. A., Levchuk, A. A. & Babkin, V. A. (2018). Determination of the quantitative content of extractive substances from wood, roots and bark of trees of coniferous species of Siberia: larch (*Larix Sibirica* L.), pine (*Pinus Sylvestris* L.), fir (*Abies Sibirica* L.), spruce (*Picea Obovata* L.) and cedar (*Pinus Sibirica* Du Tour). *Chemistry of plant raw materials*. 4. 185-195.

14. Babkin, V. A. Ostroukhova, L. A. Dyachkova S. G., Svyatkin, Yu. K., Babkin, D. V. & Onuchina, N. A. (1997). Waste-free complex processing of biomass of siberian and daurian larches. *Chemistry in the interests of sustainable development*. 5. 105-115.

15. Patent 2083674 Russian Federation, IPC C 14 C 3/10. Method of obtaining tanning extract from larch bark [Electronic resource] / B. N. Kuznetsov, V. A. Levdansky, T. A. Shilkina, N. I. Polezhaeva; applicant and patent holder Institute of Chemistry of Natural Organic Raw Materials SB RAS. Application. 22.12.1993, publ. 10.07.1998, Bul. No. 19. URL: [https://rusneb.ru/catalog/000224\\_000128\\_0002083674\\_19970710\\_C1\\_RU/](https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002083674_19970710_C1_RU/).

16. Kuzina, A. N., Pukhovoy, I. A., Krotova I. V. (2016). The possibility of utilization of Siberian larch bark with the production of dyes for the textile industry. *Modern problems of technology, economy and society development: materials of the international scientific and practical conference (March 14, 2016, Kazan)*. 53-56.

17. Semenovich, A. V. (2013). Sorption properties of modified bark of *Larix sibirica* L., *Pinus sylvestris* L., *Abies sibirica* L. : dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Krasnoyarsk. 178 p.

18. Gromova, A. S. (1975). Phenolic compounds of the bark of some species of spruce, fir and pine : dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Novosibirsk. 160 p.

19. Smirnov, R. Yu., Krotova I. V. (2019). Prospects for the use of dark coniferous waste in the production of consumer goods [Electronic resource]. *Problems of the development of the market of goods and services: prospects and opportunities of the subjects of the Russian Federation : collection of materials V all-russian scientific and practical conference with international. participation (May 17-18, 2019, Krasnoyarsk)*. 506-510. URL: <https://bik.sfu-kras.ru/ft/LIB2/ELIB/b65/free/i-204584959.pdf>.

20. Krotova, I. V. (1997). Behavior of aspen wood components under conditions of explosive autohydrolysis : dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Krasnoyarsk. 168 p.