

УДК 581.192.4

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

© *О.В. Иванова^{1,2}, Ю.Г. Любимова^{1*}, В.А. Терещенко¹, Е.А. Иванов¹*

¹ Красноярский научно-исследовательский институт животноводства – обособленное подразделение ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», пр. Мира, 66, Красноярск, 660062 (Россия), e-mail: krasniptig75@yandex.ru

² Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127550 (Россия)

В Сибири при заготовке деловой древесины хвойных пород и кедрового ореха остается большое количество отходов в виде хвои и скорлупы. Эти органические остатки, требующие утилизации, могут представлять интерес в качестве сырья для производства кормовых добавок в животноводстве, поэтому актуально исследовать их химический состав. В работе проведено исследование элементного состава водных экстрактов скорлупы кедрового ореха и сосновой хвои, приготовленных при разных условиях: целая и измельченная скорлупа – при температуре экстракции 25 и 100 °С и продолжительности настаивания 5 и 24 ч; хвоя сосны – при температуре экстракции 100 °С и продолжительности настаивания 5 и 24 ч. Элементный состав определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В результате исследований было установлено, что наиболее эффективная экстракция элементов в настоях изучаемого сырья наблюдалась при температуре воды 100 °С и продолжительности настаивания 24 ч. При этом измельчение скорлупы кедрового ореха позволило повысить степень экстракции элементов. Установлено, что в экстрактах скорлупы кедрового ореха из макроэлементов содержалось больше К, Cl, Mg, P, из микроэлементов – Zn, Mn и Fe; в экстрактах хвои из макроэлементов содержалось больше К, Mg, Cl, из микроэлементов – Mn, Zn и Fe. Наибольшая впитывающая способность установлена в образцах измельченной скорлупы кедрового ореха.

Ключевые слова: скорлупа кедрового ореха, сосновая хвоя, элементный состав, водный экстракт, отходы лесопереработки, кормовые добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, номер государственного учета НИОКТР: АААА-А19-119012290066-7.

Введение

Иванова Ольга Валерьевна – доктор сельскохозяйственных наук, доцент, профессор РАН, главный научный сотрудник отдела кормления и технологии кормов, заведующая кафедрой частной зоотехники, главный научный сотрудник отдела кормления и технологии кормов, e-mail: o.v.ivanova@rgau-msha.ru

Любимова Юлия Германовна – кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник отдела кормления и технологии кормов, e-mail: krasniptig75@yandex.ru

Терещенко Вера Александровна – кандидат сельскохозяйственных наук, научный сотрудник отдела кормления и технологии кормов, e-mail: v.a.tereshenko@mail.ru

Иванов Евгений Анатольевич – кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник отдела кормления и технологии кормов, e-mail: e.a.ivanov@bk.ru

В последние годы общество проявляет повышенный интерес к технологиям, позволяющим рационально и безотходно использовать существующие природные богатства. Природным достоянием Сибири являются хвойные леса. Красноярский край обладает крупнейшими в России лесосырьевыми ресурсами – 7.8 млрд м³, при этом ежегодная заготовка деловой древесины составляет 13 млн м³, в результате чего возникает 4.5 млн м³ отходов [1]. Неиспользуемая хвойная зеленая масса деревьев богата биологически активными и минеральными веществами, которые могут быть полезны для создания кормовых добавок для сельскохозяйственных животных [2].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Самым распространенным видом среди вечнозеленых хвойных растений в России является сосна обыкновенная (лат. *Pinus sylvestris*). Российскими и зарубежными исследователями установлено, что сосна способна усиленно аккумулировать из окружающей среды в свой состав различные химические элементы [3, 4]. Хвоя сосны богата каротиноидами, природными фенольными соединениями, карбоновыми кислотами, полипренолами, жирными кислотами и их производными [5].

Еще один малоиспользуемый недревесный ресурс леса – скорлупа ореха сосны сибирской кедровой (лат. *Pinus sibirica*), урожай которого на территории Сибири и Дальнего Востока по оценкам специалистов составляет 1 до 1.6 млн т в год. При этом на долю скорлупы приходится порядка 60% от массы ореха в целом [6]. Хорошо известно, что скорлупа кедрового ореха благодаря богатому химическому составу издавна используется как лекарственное средство в народной медицине [7]. По данным Queirós C.S. et al. скорлупа кедрового ореха содержит 4.5% экстрактивных веществ, 40.5% лигнина и 48.7% полисахаридов, а также фенольные соединения, флавоноиды и танины [8].

Исследование элементного состава лесных растительных ресурсов является актуальным, поскольку известно, что макро- и микроэлементы, входящие в их состав, оказывают значительное влияние на проявление биологической активности получаемых из них продуктов [9].

Поскольку отходы лесных ресурсов, в частности, хвою и скорлупу кедрового ореха, сельскохозяйственные животные в естественном виде потребляют неохотно, встает вопрос получения из них полноценного кормового продукта, хорошо усваиваемого животным организмом. Таким продуктом могут стать водные экстракты этих лесных ресурсов, содержащие полный набор биологически активных соединений и химических элементов из исходного растительного сырья в пригодной для потребления животными форме [10].

Цель исследований – изучение элементного состава водных экстрактов хвои сосны обыкновенной и скорлупы кедрового ореха, планируемых для использования в качестве кормовых добавок сельскохозяйственным животным.

Материал и методы исследований

Для проведения исследований было приготовлено по четыре образца водных экстрактов целой и измельченной скорлупы кедрового ореха и два образца экстрактов сосновой хвои.

Скорлупу кедрового ореха приобретали у заготовителей в Красноярском крае и высушивали в естественных условиях до постоянной массы. В связи с тем, что при экстракции скорость и выход экстрактивных веществ из используемого сырья зависит от его дисперсности [11], для исследований было приготовлено 8 образцов скорлупы: 4 – «цельной» (неизмельченной, с размером частиц ~7–10 мм – длина, 3–5 мм – ширина); 4 – измельченной (с размером частиц не более 4 мм). Скорлупу измельчали на дробилке. Степень измельчения скорлупы была выбрана на основании литературных данных, согласно которым для получения экстрактов используют скорлупу кедрового ореха размером частиц 2–5 мм [12].

Хвойные лапки сосны заготавливали в зимний период в КГБУ «Емельяновское лесничество» Емельяновского района Красноярского края, высушивали до постоянной массы в естественных условиях. Хвойную зелень отделяли от лапок механическим методом и измельчали на отрезки 2–4 см.

Для приготовления экстрактов по 100 г сырья помещали в индивидуальные экстракционные емкости, заливали водой, плотно закрывали крышкой и настаивали. Соотношение сырья и воды было взято 1 : 4. Данное соотношение было определено как оптимальное для использования (отличалось приятным вкусом и не имело горечи) на основании проведенной предварительной органолептической оценки нескольких образцов экстрактов с разным соотношением сырья и воды. Температура воды и длительность настаивания каждого образца соответствовали схеме экстракции, представленной в таблице 1.

Экстракцию проводили в течение 5 и 24 ч. После окончания экстракции все образцы фильтровали через сито с диаметром отверстий до 1 мм, затем с помощью фильтровальной бумаги до прозрачности.

В полученных экстрактах изучались физические (объем полученного экстракта, влагопоглощающая способность скорлупы) и химические (рН, элементный состав) свойства. Объем полученного экстракта измеряли мерным цилиндром; влагопоглощающую способность скорлупы определяли по массе послеэкстракционного остатка, которую устанавливали на лабораторных весах Масса К ВК-300 (Россия); рН экстрактов скорлупы измеряли с помощью рН-метра «Testo 206 pH1» (Германия).

Таблица 1. Схема экстракции растительного сырья

Образец	Вид сырья	Температура экстракции, °С	Время экстракции, ч
1	скорлупа кедрового ореха целая	25	5
2			24
3			5
4			24
5	скорлупа кедрового ореха измельченная	25	5
6			24
7			5
8			24
9	хвоя сосны	100	5
10			24

Анализ элементного состава исследуемых экстрактов проводили методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent Technologies 7900 ICP-MS (США) в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

Биометрическую обработку данных проводили по методике Н.А. Плохинского (1969) с использованием компьютерных программ «Microsoft Office Excel» и «Пакет анализа для биометрической обработки зоотехнических данных» (КрасНИИЖ, 2015). Были рассчитаны средняя арифметическая и ее ошибка ($M \pm m$).

Результаты исследований

Скорлупа кедрового ореха состоит главным образом из клетчатки – пористого материала, обладающего высокой адсорбционной способностью, за счет чего она может впитывать и удерживать достаточно большой объем жидкости [13]. Это свойство может оказывать влияние на количество экстрагента, необходимого для получения нужного объема экстракта. Поэтому при приготовлении экстрактов скорлупы необходимо учитывать ее влагопоглощающую способность.

Нами были проведены сравнительные исследования влагопоглощающей способности скорлупы кедрового ореха, результаты которого представлены на рисунке 1.

Более высокой влагопоглощающей способностью отличались образцы измельченной скорлупы (№5–8), при экстракции которых получен наименьший объем экстракта (311–323 мл) и наибольшая масса послеэкстракционного остатка (175.9–196.7 г). Наибольший объем экстракта и, соответственно, наименьшая масса послеэкстракционного остатка получены в образцах цельной скорлупы (№1–4) – 322–335 мл и 164.9–175.6 г.

На рисунке 2 представлены результаты измерения pH полученных экстрактов.

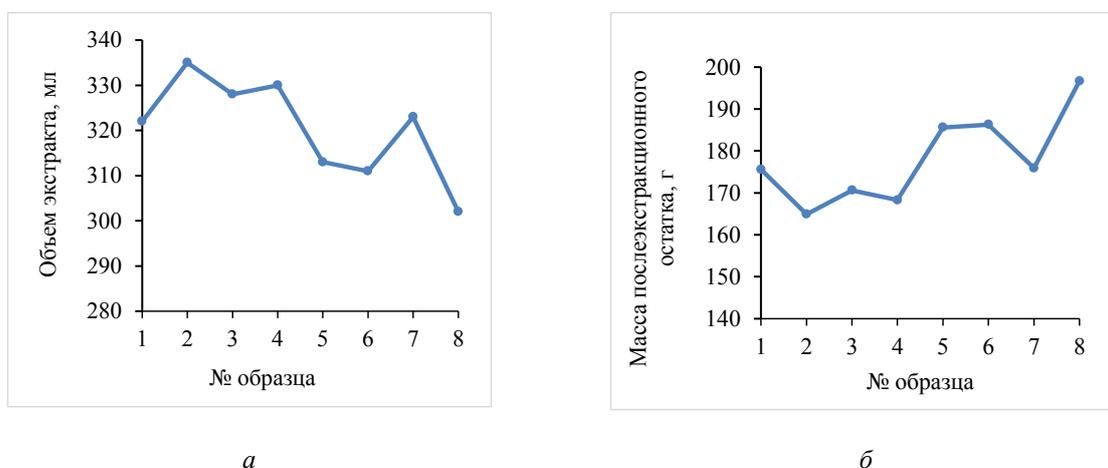


Рис. 1. Показатели влагопоглощающей способности скорлупы кедрового ореха: а) объем экстракта, мл, б) масса послеэкстракционного остатка, г

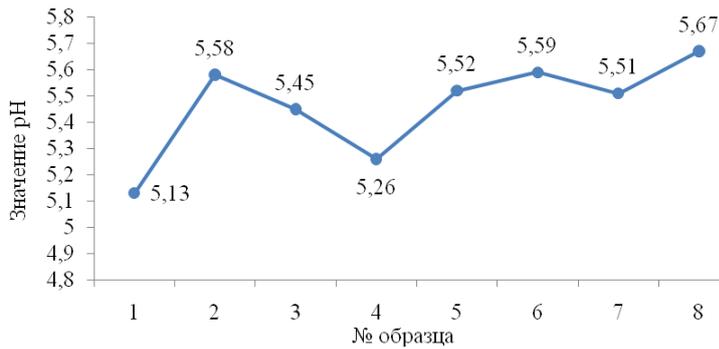


Рис. 2. Показатели активной кислотности экстрактов скорлупы кедрового ореха

Измерение рН экстрактов показало, что все они имели слабокислую реакцию ($\text{pH} < 7$), характерную для большинства водных растительных экстрактов [12]. Минимальное значение рН зафиксировано в образце № 1 (5.1) и было меньше значений рН остальных образцов на 2.5–5.3%. Максимальное значение рН – в образце № 8 – 5.7.

Элементный состав экстрактов скорлупы кедрового ореха представлен в таблице 2. В исследуемых образцах экстрактов из макроэлементов больше всего содержалось калия (190.8–590.3 мг/л), хлора (10.0–43.4 мг/л), магния (13.0–37.7 мг/л) и фосфора (9.2–34.7 мг/л), меньше всего – натрия (4.1–7.8 мг/л) и серы (7.6–15.2 мг/л). Из эссенциальных микроэлементов больше всего было цинка (2.7–4.4 мг/л), марганца (0.6–1.5 мг/л) и железа (441.3–989.4 мкг/л), меньше всего – молибдена (5.5–13.9 мкг/л) и йода (5.4–9.0 мкг/л).

Наибольшая концентрация большинства элементов установлена в образце № 8, наименьшая – в образце № 1. Можно предположить, что при измельчении скорлупы, увеличении температуры воды и времени настаивания степень экстракции большинства элементов из сырья увеличивается. Наиболее высокая разница концентраций между образцами №1 и №8 наблюдалась по таким элементам, как натрий – 92.6%, магний – 190.0%, кремний – 98.5%, фосфор – 277.9%, хлор – 333.4%, калий – 209.4%, марганец – 126.5%, никель – 102.0%.

Таблица 2. Элементный состав экстрактов скорлупы кедрового ореха

Элемент	Единицы измерения	Образец							
		1	2	3	4	5	6	7	8
макроэлементы									
Na	мг/л	4.1±0.1	4.5±0.3	5.2±0.4	6.0±0.6	5.5±0.2	6.5±0.7	6.7±0.4	7.8±0.4
Mg	мг/л	13.0±0.5	17.2±0.6	22.8±1.6	28.6±1.8	16.0±2.2	16.5±0.9	31.1±2.2	37.7±1.4
Si	мг/л	7.9±0.7	9.9±0.6	10.6±2.3	12.6±1.2	10.9±1.0	11.1±1.1	13.8±2.3	15.7±2.3
P	мг/л	9.2±0.5	15.1±1.0	18.0±3.0	21.3±2.2	18.6±1.6	16.0±3.2	31.4±2.8	34.7±2.1
S	мг/л	7.6±0.4	< 6.4±0.4	10.2±1.1	15.2±1.1	7.6±0.9	7.6±0.7	10.2±0.9	7.6±0.3
Cl	мг/л	10.0±3.3	20.1±4.7	26.7±2.1	35.1±3.6	41.8±3.5	33.4±2.9	33.4±4.0	43.4±3.9
K	мг/л	190.8±6.0	240.2±10.0	366.2±22.1	455.4±30.5	246.0±19.7	287.8±10.2	476.1±29.0	590.3±30.1
Ca	мг/л	12.9±1.2	6.4±1.0	11.3±1.4	9.6±1.8	14.5±2.0	16.1±1.7	19.3±3.3	17.7±2.5
эссенциальные микроэлементы									
Cr	мкг/л	11.6±1.3	8.7±0.9	9.8±0.5	9.5±1.6	7.3±1.0	9.5±1.4	9.1±1.7	11.8±1.6
Mn	мг/л	0.7±0.0	0.8±0.0	1.0±0.0	1.2±0.0	0.7±0.0	0.6±0.0	1.3±0.0	1.5±0.0
Fe	мкг/л	441.3±15.9	577.2±17.3	819.9±29.0	754.8±37.3	743.4±40.2	787.8±36.1	989.4±49.7	957.7±49.2
Co	мкг/л	6.1±0.1	5.2±0.8	8.7±0.9	9.7±0.7	6.9±0.6	5.8±0.5	8.5±0.3	10.0±0.1
Ni	мкг/л	218.7±4.6	249.4±5.5	326.6±26.1	371.4±34.8	272.8±37.9	248.0±12.5	383.5±28.3	441.8±32.6
Cu	мкг/л	212.2±2.6	186.7±2.4	339.9±11.5	291.6±5.0	272.6±17.7	229.0±11.1	379.8±23.1	253.1±17.3
Zn	мг/л	2.8±0.1	3.1±0.1	3.3±0.1	3.7±0.1	3.0±0.1	2.7±0.1	4.1±0.1	4.4±0.1
Mo	мкг/л	12.4±0.9	13.9±0.9	11.9±1.3	13.4±2.1	11.9±0.9	10.4±1.5	5.5±0.9	7.5±0.9
I	мкг/л	5.4±1.9	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	9.0±1.0	7.2±1.0
токсичные микроэлементы									
Pb	мкг/л	2.7±0.2	4.1±0.8	4.5±1.5	4.0±0.9	6.9±1.0	10.1±1.0	9.1±1.1	7.0±1.0
As	мкг/л	<6.3	7.5±1.0	<6.3	<6.3	<6.3	<6.3	<6.3	<6.3
Hg	нг/л	<175.0	<175.0	<175.0	<175.0	<175.0	<175.0	<175.0	<175.0
Cd	мкг/л	4.8±0.8	2.4±0.1	<2.0	2.4±0.0	3.2±0.5	2.4±0.5	3.2±0.8	<2.0
Tl	нг/л	<41.7	<41.7	<41.7	<41.7	<41.7	<41.7	50.0±0.3	<41.7
Bi	нг/л	<42.3	<42.3	<42.3	50.8±3.3	50.8±3.5	<42.3	67.8±2.2	<42.3

Элементный состав экстрактов сосновой хвои представлен в таблице 3. Исследования показали, что концентрация элементов в экстрактах хвои зависела от длительности экстракции. Так, в образце №10 по сравнению с образцом №9, концентрация магния увеличилась в 10 раз, фосфора – в 19, калия – в 13, марганца – в 23, никеля – в 24, цинка – в 16, йода – в 3 и свинца – в 20 раз.

В исследуемых образцах из макроэлементов больше всего содержалось калия (29.0–378.6 мг/л), магния (5.2–54.7 мг/л) и хлора (10.6–68.5 мг/л), меньше всего – натрия (4.7–9.1 мг/л) и кремния (3.5–9.8 мг/л). Из эссенциальных микроэлементов в исследуемых экстрактах больше всего содержалось марганца (133.7–3118.0 мкг/л), цинка (138.6–2262.0 мкг/л) и железа (66.1–428.2 мкг/л), меньше всего – кобальта (0.7–6.8 мкг/л) и хрома (8.1–8.4 мкг/л).

Содержание токсичных микроэлементов в исследуемых экстрактах скорлупы и хвои не превышало предельно допустимых концентраций [14].

Обсуждение результатов

Химический состав ядер различных орехов, в том числе кедровых, достаточно хорошо изучен [15]. Значительно реже исследуется состав побочных продуктов их переработки, в частности, скорлупы. Наиболее изучена скорлупа таких орехов, как миндаль, арахис, фундук, грецкий орех [16].

Свойства и состав скорлупы кедрового ореха исследуются чаще всего с точки зрения производства биотоплива и биосорбентов. Так, A.I. Almendros et al. сообщают, что в скорлупе кедрового ореха содержится 46.81% углерода, 45.43% кислорода, 7.44% водорода, 0.27% азота и менее 0.10% серы [17]. Низкое содержание золы (0.53%) дает высокий выход энергии и делает скорлупу пригодной для производства биотоплива. По данным L. Qin et al., бионефть из скорлупы состояла в основном из фенолов, кислот, альдегидов, кетонов, фуранов и ароматических углеводородов [18]. Blasi C.D. et al. отмечают, что продукты сгорания скорлупы богаты калием [19].

За последние несколько десятилетий скорлупа различных орехов была признана источником нутрицевтиков, включая пищевые волокна, фенольные смолы и многие другие полезные соединения [20]. Многие исследователи отмечают, что применение скорлупы кедрового ореха в качестве кормовой добавки для сельскохозяйственных животных и птицы улучшает показатели крови животных, приводит к повышению их продуктивности, резистентности и улучшению качества продукции [21, 22].

Таблица 3. Элементный состав экстрактов сосновой хвои

Элемент	Единицы измерения	Образец	
		9	10
макроэлементы			
Na	мг/л	4.7±0.2	9.1±2.1
Mg	мг/л	5.2±0.1	54.7±3.9
Si	мг/л	3.5±0.7	9.8±1.3
P	мг/л	2.5±0.4	46.5±7.2
S	мг/л	9.7±2.3	30.5±3.0
Cl	мг/л	10.6±3.0	68.5±5.3
K	мг/л	29.0±0.8	378.6±21.0
Ca	мг/л	10.7±1.7	54.6±5.6
эссенциальные микроэлементы			
Cr	мкг/л	8.4±1.0	8.1±0.9
Mn	мкг/л	133.7±1.6	3118.0±211.1
Fe	мкг/л	66.1±4.9	428.2±25.2
Co	мкг/л	0.7±0.4	6.8±0.9
Ni	мкг/л	9.5±0.4	225.6±7.8
Cu	мкг/л	14.5±2.3	136.2±15.0
Zn	мкг/л	138.6±5.2	2262.0±70.0
Mo	мкг/л	5.0±0.9	12.4±1.7
I	мкг/л	6.3±1.3	19.8±3.0
токсичные микроэлементы			
Pb	мкг/л	0.3±0.1	6.2±1.5
As	мкг/л	<6.3	10.0±1.9
Hg	нг/л	<175.0	<175.0
Cd	мкг/л	<2.0	<2.0
Tl	нг/л	58.2±13.0	550.0±51.5
Bi	нг/л	<42.3	220.2±13.7

О. Babich et al. сообщают, что основную часть оболочки кедрового ореха (91.75%) составляют углеводы, преобладают целлюлоза – 58.8% и лигнины – 19.38%, а также жиры, белки, витамин С, из неорганических веществ – калий, магний, фосфор, кремний, кальций [23]. Высокое содержание в скорлупе вышеперечисленных минеральных элементов, а также натрия, железа, марганца, цинка, меди отмечено в исследованиях других авторов, что совпадает с полученными нами данными [24].

В исследованиях О. Babich et al. (2017) говорится о том, что содержание химических элементов может значительно варьироваться в зависимости от климатических и почвенных условий [25]. Разница в содержании микро- и макроэлементов между образцами орехов из Китая и двух регионов России (Кемеровской области и Республики Тыва) была от 40 до 220% и доходила до 400% по содержанию кальция.

В наших исследованиях концентрация химических элементов в экстрактах измельченной скорлупы была значительно выше, чем в экстрактах целой скорлупы, за исключением серы и молибдена. Аналогично в опытах Т.Г. Bridgeman et al. концентрация неорганических веществ была выше в мелких частицах растительного сырья по сравнению с крупными [26].

Проведенные нами исследования показали, что уровень таких токсичных микроэлементов, как мышьяк, ртуть, таллий и висмут в экстрактах скорлупы оказался ниже порога определения прибора, а уровень определяемых – свинец и кадмий ниже предельно допустимых концентраций [12], что совпадает с данными других исследователей [27].

Концентрация элементов в хвое, по данным А. Parzych, имеет высокую дисперсию, зависящую от типа почвы на месте обитания деревьев [28]. В работе R.N. Matveeva et al. были обнаружены большие различия в концентрациях марганца, железа, цинка и меди у деревьев из Красноярского, Алтайского краев и Иркутской области [29].

Установлено, что имеются различия в уровне накопления отдельных элементов в биомассе сосны вблизи промышленных объектов и на удалении от них. К. Heliovaara et al. и Л.В. Афанасьева и др. отмечают тенденцию к снижению содержания в хвое сосны калия, фосфора, кальция, марганца и магния по мере приближения к источникам промышленного загрязнения, а содержание таких металлов, как медь, железо и цинк напротив, экспоненциально увеличивается [30, 31].

Данные наших исследований согласуются с данными Т.В. Хуршкайнен и др., определявших элементный состав отходов переработки хвойного сырья [8]. Авторами отмечено высокое содержание калия, кальция и магния в водных и спиртовых экстрактах сосны, пихты и кедра.

Высокое содержание магния в хвое, отмечаемое многими исследователями, совпадает с результатами наших исследований экстрактов [32]. Это позволяет рекомендовать хвою в качестве источника биологически доступного магния для животных, тем более что дефицит магния в пище в мире диагностируется достаточно часто [33].

По мнению S.I. Gielen et al., в хвое находится основное количество марганца, поскольку он необходим для фотосинтеза, в ней много также хлора и калия из-за участия этих элементов в процессах испарения влаги и газообмена клеток хвои [34]. По данным наших исследований, вышеперечисленные элементы также имели наибольшую концентрацию в экстрактах. Содержание марганца в экстракте хвои превышало аналогичные показатели экстракта скорлупы на 102.6%, в экстракте скорлупы было больше калия по сравнению с хвоей на 55.9%. В целом следует отметить, что концентрация макроэлементов была выше в экстрактах хвои, кроме кремния и калия, а микроэлементов – скорлупы, за исключением марганца, молибдена и йода.

А. Węgiel et al. отмечают, что содержание меди, железа и марганца было самым высоким в хвое, по сравнению с другими частями растения [35]. Концентрация исследуемых микроэлементов в биомассе сосны уменьшалась в следующем порядке: марганец > цинк > железо > медь. В наших исследованиях при экстракции хвои 24 ч (образец №10) наблюдалась аналогичная тенденция.

Выводы

Таким образом, отходы переработки лесного сырья представляют собой ценный источник макро- и микроэлементов, перспективный для производства кормовых добавок в животноводстве.

В результате исследований были сделаны следующие выводы:

1. Степень измельчения скорлупы кедрового ореха оказывает влияние на ее влагопоглощающую способность, что необходимо учитывать при приготовлении экстрактов. Наибольшая влагопоглощающая спо-

способность установлена в образцах измельченной скорлупы (объем экстракта – 311–323 мл; масса послеэкстракционного остатка – 175.9–196.7 г), наименьшая – в образцах «цельной» скорлупы (объем экстракта – 322–335 мл; масса послеэкстракционного остатка – 164.9–175.6 г).

2. Экстракты скорлупы кедрового ореха имели кислотную реакцию, максимальное значение pH зафиксировано в экстракте измельченной скорлупы кедрового ореха (образец №8) – 5.7, минимальное – в экстракте целой скорлупы (образец №1) – 5.1.

3. На степень экстракции элементов из растительного сырья значительное влияние оказали размер частиц, температура воды и длительность экстракции. Установлено, что лучшая эффективность экстракции наблюдалась при температуре воды 100 °С и продолжительности настаивания 24 ч.

4. В исследуемых экстрактах скорлупы кедрового ореха из макроэлементов больше содержалось калия, хлора, магния и фосфора, меньше – натрия и серы, из эссенциальных микроэлементов больше – цинка, марганца и железа, меньше – молибдена и йода.

5. В исследуемых экстрактах сосновой хвои из макроэлементов больше содержалось калия, магния и хлора, меньше – натрия и кремния, из эссенциальных микроэлементов больше – марганца, цинка и железа, меньше – кобальта и хрома.

Список литературы

1. Корпачев В.П., Андрияс А.А., Пережилина А.И. Оценка объема отходов лесозаготовок в Красноярском крае // Вестник КрасГАУ. 2010. №7 (46). С. 7–10.
2. Воробьев А.Л., Калачев А.А., Залесов С.В. Использование отходов лесозаготовок в качестве сырья для получения кормовых добавок // Леса России и хозяйство в них. 2018. №3. С. 65–72.
3. Коломиец Н.Э., Абрамцев Н.Ю., Бондарчук Р.А., Ширеторова В.Г., Тыхеев Ж.А., Агеева Л.Д. Компонентный состав эфирного масла почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в урбоусловиях Томского района // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 181–190.
4. Sut-Lohmann M., Jonczak J., Parzych A., Šimanský V., Polláková N., Raab T. Accumulation of airborne potentially toxic elements in *Pinus sylvestris* L. bark collected in three Central European medium-sized cities (Article) // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 200. 110758.
5. Хуршайнен Т.В., Терентьев В.И., Скрипова Н.Н., Никонова Н.Н., Королева А.А. Химический состав отходов переработки хвойного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 233–239.
6. Рогачев В.А., Шелепов В.Г., Итэсь Ю.В. Стратегия производства кормовых добавок на основе отходов растительного сырья республики Алтай // Актуальные проблемы сельского хозяйства горных территорий: материалы VII Международной научно-практической конференции. Горно-Алтайск, 2019. С. 447–451.
7. Гуков Г.В., Костырина Т.В., Розломий Н.Г., Ли М.А. Комплексное использование лекарственных свойств шишек сосны корейской (*Pinus koraiensis* sibold et zuss.) в народной медицине Дальнего Востока // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2016. №4. С. 5–9.
8. Queirós C.S.G.P., Cardoso S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda I., Lourenço M.J.V., Pereira H. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. Vol. 10(1). Pp. 175–188. DOI: 10.1007/s13399-019-00424-2.
9. Отмахов В.И., Шилова И.В., Петрова Е.В., Логинова А.А., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Исследование элементного состава растений флоры Сибири (*Alfredia cernua* и *Filipendula ulmaria*), экстрактов и фракций для создания лекарственных препаратов на их основе // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 205–216.
10. Козина Е.А., Табаков Н.А. Использование водной вытяжки хвои в кормлении телят молочного периода // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2010. №10. С. 111–115.
11. Егорова Е.Ю., Будаева В.В., Лобанова А.А., Ильясов С.Г. Скорлупа кедрового ореха в производстве алкогольных и безалкогольных напитков // Пиво и напитки. 2005. №5. С. 44–46.
12. Гончарова Н.В., Сячинова Н.В., Анцупова Т.П., Дахалаева Г.Г. Сравнительная оценка свойств экстрактов скорлупы кедрового ореха // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: материалы XII Междунар. научно-практической конференции. Улан-Удэ, 2016. С. 40–47.
13. Ефремов А.А., Павлова Е.С., Оффан К.Б., Кротова И.В. Получение целлюлозосодержащих продуктов из скорлупы кедровых орехов в условиях органосольвентного способа в среде уксусной кислоты // Химия растительного сырья. 1998. №3. С. 87–91.
14. СанПиН 2.3.2.560-96. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. М., 1997. 270 с.
15. Ni Z., Tang F., Yu Q., Liu Y. Toxic and essential elements in five tree nuts from hangzhou market, China // *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance*. 2016. Vol. 9(4). Pp. 246–250. DOI: 10.1080/19393210.2016.1186118.
16. Demirba A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006. Vol. 76(1-2). Pp. 285–289. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.12.012.

17. Almendros A.I., Martín-Lara M.A., Ronda A., Pérez A., Blázquez G., Calero M. Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as biosorbent and fuel // *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 196. Pp. 406–412. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.109.
18. Qin L., Shao Y., Hou Z., Jiang E. Effect of temperature on the physicochemical characteristics of pine nut shell pyrolysis products in a screw reactor // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 2020. Vol. 42(22). Pp. 2831–2843. DOI: 10.1080/15567036.2019.1618993.
19. Blasi C.D., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2019. Vol. 7(9). Pp. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.
20. Ivanova O.V., Ivanov E.A., Tereshchenko V.A., Efimova L.V., Zaznobina T.V., Frolova O.A. Wood waste of forest industry of siberia for feeding cows // *Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 341(1). 012095. DOI: 10.1088/1755-1315/341/1/012095.
21. Наумова Л.И., Ключников М.Т., Ключникова Н.Ф. Кормовая добавка нового поколения в птицеводстве // *Вестник Российской сельскохозяйственной науки*. 2019. №1. С. 67–69.
22. Иванов Е.А., Терещенко В.А., Иванова О.В. Природные кормовые добавки в кормлении лактирующих коров // *Молочное и мясное скотоводство*. 2019. №6. С. 38–42.
23. Babich O., Dyshlyuk L., Noskova S., Sukhikh S., Prosekov A., Ivanova S., Pavsky V. In vivo study of the potential of the carbohydrate-mineral complex from pine nut shells as an ingredient of functional food products // *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 2019. P. 18. DOI:10.1016/j.bcdf.2019.100185.
24. Ширеторова В.Г. Минеральный состав семян сосны сибирской и продуктов их переработки // *Вестник ВСГУТУ*. 2014. №1 (46). С. 93–96.
25. Babich O.O., Milenteva I.S., Ivanova S.A., Pavsky V.A., Kashirskikh E.V., Yang Y. The potential of pine nut as component of sport nutrition // *Foods and Raw Materials*. 2017. Vol. 5. N2. Pp. 170–177.
26. Bridgeman T.G., Darvell L.I., Jones J.M., Williams P.T., Fahmi R., Bridgwater A.V., Donnison I.S. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops // *Fuel*. 2007. Vol. 86 (1-2). Pp. 60–72. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.06.022.
27. Субботина М.А. Минеральный состав и показатели безопасности семян сосны кедровой сибирской // *Вестник КрасГАУ*. 2009. №5. С. 174–177.
28. Parzych A. Macro- and micronutrients accumulation in needles of scots pine on coniferous forest habitats // *Sylwan*. 2018. Vol. 162 (2). Pp. 127–137.
29. Matveeva R.N., Bratilova N.P., Kubrina S.M., Shcherba Y.E. Concentration of trace elements in seeds and needles of siberian pine of various geographic origin // *Russian Journal of Forest Science*. 2019. N6. Pp. 567–572. DOI: 10.1134/S0024114819060056.
30. Heliovaara K., Vaisanen R. Quantitative variation in the elemental composition of scots pine needles along a pollutant gradient // *Silva Fenn*. 1989. Vol. 23 (1). Pp. 1–11. DOI: 10.14214/sf.a15526.
31. Афанасьева Л.В., Кашин В.К., Плешанов А.С., Михайлова Т.А., Бережная Н.С. Элементный состав хвои и морфометрические параметры сосны обыкновенной в условиях атмосферного промышленного загрязнения в западном Забайкалье // *Хвойные бореальные зоны*. 2004. №2. С. 112–119.
32. Ivanov E., Ivanova O., Tereshchenko V., Efimova L. Sustainable increase of cow milk productivity using components of siberian forest and alpha-amylase enzyme // *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi*. 2020. Vol. 26 (5). Pp. 657–664. DOI: 10.9775/kvfd.2020.24102.
33. Кочнева Е.В. Дефицит магния в клинической практике // *Вопросы диетологии*. 2018. №1. С. 37–51.
34. Gielen S., I Batlle J.V., Vincke C., Van Hees M., Vandenhove H. Concentrations and distributions of Al, Ca, Cl, K, Mg and Mn in a scots pine forest in Belgium // *Ecological Modelling*. 2016. Vol. 324. Pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2015.12.015.
35. Węgiel A., Bieliniś E., Polowy K. The stock and content of micronutrients in aboveground biomass of scots pine stands of different densities // *Journal of Elementology*. 2019. Vol. 24 (2). Pp. 615–628. DOI: 10.5601/jelem.2018.23.1.1621.

Поступила в редакцию 15 октября 2020 г.

После переработки 2 марта 2021 г.

Принята к публикации 11 марта 2021 г.

Для цитирования: Иванова О.В., Любимова Ю.Г., Терещенко В.А., Иванов Е.А. Изучение элементного состава водных экстрактов хвойных растений Сибири // *Химия растительного сырья*. 2021. №3. С. 181–190. DOI: 10.14258/jcrpm.2021038714.

Ivanova O.V.^{1,2}, Lyubimova Yu.G.^{1*}, Tereshchenko V.A.¹, Ivanov E.A.¹ STUDY OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF WATER EXTRACTS SIBERIAN CONIFERS

¹ Krasnoyarsk Scientific Research Institute of Animal Husbandry – Separate Division of Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center” of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Mira Ave., 66, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: krasnptig75@yandex.ru

² Russian State Agrarian University - Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev, Timiryazevskaya St., 49, Moscow, 127550 (Russia)

In Siberia, when harvesting commercial coniferous wood and pine nuts, a large amount of waste remains in the form of needles and shells. These organic residues that require recycling may be of interest as raw materials for the production of feed additives in animal husbandry, so it is important to study their chemical composition. The study of the elemental composition of water extracts of pine nut shells and pine needles prepared under different conditions: whole and crushed shells – at an extraction temperature of 25 and 100 °C and duration of infusion 5 and 24 hours; pine needles – at an extraction temperature of 100 °C and duration of infusion 5 and 24 hours. The elemental composition was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. As a result of research, it was found that the most effective extraction of elements in the infusions of the studied raw materials was observed at a water temperature of 100 °C and duration of infusion 24 hours. At the same time, crushing the pine nut shell allowed to increase the degree of extraction of elements. It was found that extracts of pine nut shell from macronutrients contained the most K, Cl, Mg, P, from microelements – Zn, Mn and Fe; extracts of pine needles from macronutrients contained more K, Mg, Cl, from microelements – Mn, Zn and Fe. The highest absorption capacity was found in samples of crushed pine nut shells.

Keywords: pine nut shell, pine needles, elemental composition, water extract, wood processing waste, feed additives.

References

1. Korpachev V.P., Andriyas A.A., Perezhilina A.I. *Vestnik KrasGAU*, 2010, no. 7 (46), pp. 7–10. (in Russ.).
2. Vorob'yev A.L., Kalachev A.A., Zalesov S.V. *Les Rossii i khozyaystvo v nikh*, 2018, no. 3, pp. 65–72. (in Russ.).
3. Kolomiets N.E., Abramets N.Yu., Bondarchuk R.A., Shiretorova V.G., Tykheyev Zh.A., Ageyeva L.D. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 181–190. (in Russ.).
4. Sut-Lohmann M., Jonczak J., Parzych A., Šimanský V., Polláková N., Raab T. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, vol. 200, 110758.
5. Khurshkaynen T.V., Terent'yev V.I., Skripova N.N., Nikonova N.N., Koroleva A.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 233–239. (in Russ.).
6. Rogachev V.A., Shelepov V.G., Ites' Yu.V. *Aktual'nyye problemy sel'skogo khozyaystva gornyykh territoriy: Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Actual problems of agriculture in mountainous areas: Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference]. Gorno-Altaysk, 2019, pp. 447–451. (in Russ.).
7. Gukov G.V., Kostyrina T.V., Rozlomiy N.G., Li M.A. *Ratsional'noye pitaniye, pishchevyye dobavki i biostimulyatory*, 2016, no. 4, pp. 5–9. (in Russ.).
8. Queirós C.S.G.P., Cardoso S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda I., Lourenço M.J.V., Pereira H. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, vol. 10(1), pp. 175–188. DOI: 10.1007/s13399-019-00424-2.
9. Otmakhov V.I., Shilova I.V., Petrova Ye.V., Loginova A.A., Rabtsevich Ye.S., Babenkov D.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 205–216. (in Russ.).
10. Kozina Ye.A., Tabakov N.A. *Sibirskiy vestnik sel'skokhozyaystvennoy nauki*, 2010, no. 10, pp. 111–115. (in Russ.).
11. Yegorova Ye.Yu., Budayeva V.V., Lobanova A.A., Il'yasov S.G. *Pivo i napitki*, 2005, no. 5, pp. 44–46. (in Russ.).
12. Goncharova N.V., Syachinova N.V., Antsupova T.P., Dakhalayeva G.G. *Kozha i mekh v XXI veke: tekhnologiya, kachestvo, ekologiya, obrazovaniye: materialy XII Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Leather and fur in the XXI century: technology, quality, ecology, education: materials of the XII Intern. scientific and practical conference]. Ulan-Ude, 2016, pp. 40–47. (in Russ.).
13. Yefremov A.A., Pavlova Ye.S., Offan K.B., Krotova I.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 1998, no. 3, pp. 87–91. (in Russ.).
14. *SanPiN 2.3.2.560-96. Prodovol'stvennoye syr'ye i pishchevyye produkty. Gigiyenicheskiye trebovaniya k kachestvu i bezopasnosti prodovol'stvennogo syr'ya i pishchevykh produktov*. [SanPiN 2.3.2.560-96. Food raw materials and food products. Hygienic requirements for the quality and safety of food raw materials and food products]. Moscow, 1997, 270 p. (in Russ.).
15. Ni Z., Tang F., Yu Q., Liu Y. *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance*, 2016, vol. 9(4), pp. 246–250. DOI: 10.1080/19393210.2016.1186118.
16. Demirba A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 76(1-2), pp. 285–289. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.12.012.
17. Almendros A.I., Martín-Lara M.A., Ronda A., Pérez A., Blázquez G., Calero M. *Bioresource Technology*, 2015, vol. 196, pp. 406–412. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.109.
18. Qin L., Shao Y., Hou Z., Jiang E. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2020, vol. 42(22), pp. 2831–2843. DOI: 10.1080/15567036.2019.1618993.
19. Blasi C.D., Galgano A., Branca C. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, vol. 7(9), pp. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.

* Corresponding author.

20. Ivanova O.V., Ivanov E.A., Tereshchenko V.A., Efimova L.V., Zaznobina T.V., Frolova O.A. *Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 341(1), 012095. DOI: 10.1088/1755-1315/341/1/012095.
21. Naumova L.I. Klyuchnikov M.T., Klyuchnikova N.F. *Vestnik Rossiyskoy sel'skokhozyaystvennoy nauki*, 2019, no. 1, pp. 67–69. (in Russ.).
22. Ivanov Ye.A., Tereshchenko V.A., Ivanova O.V. *Molochnoye i myasnoye skotovodstvo*, 2019, no. 6, pp. 38–42. (in Russ.).
23. Babich O., Dyshlyuk L., Noskova S., Sukhikh S., Prosekov A., Ivanova S., Pavsky V. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2019, p. 18. DOI:10.1016/j.bcdf.2019.100185.
24. Shiretorova V.G. *Vestnik VSGUTU*, 2014, no. 1 (46), pp. 93–96. (in Russ.).
25. Babich O.O., Milenteva I.S., Ivanova S.A., Pavsky V.A., Kashirskikh E.V., Yang Y. *Foods and Raw Materials*, 2017, vol. 5, no. 2, pp. 170–177.
26. Bridgeman T.G., Darvell L.I., Jones J.M., Williams P.T., Fahmi R., Bridgwater A.V., Donnison I.S. *Fuel*, 2007, vol. 86 (1-2), pp. 60–72. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.06.022.
27. Subbotina M.A. *Vestnik KrasGAU*, 2009, no. 5, pp. 174–177. (in Russ.).
28. Parzych A. *Sylwan*, 2018, vol. 162 (2), pp. 127–137.
29. Matveeva R.N., Bratilova N.P., Kubrina S.M., Shcherba Y.E. *Russian Journal of Forest Science*, 2019, no. 6, pp. 567–572. DOI: 10.1134/S0024114819060056.
30. Heliovaara K., Vaisanen R. *Silva Fenn*, 1989, vol. 23 (1), pp. 1–11. DOI: 10.14214/sf.a15526.
31. Afanas'yeva L.V., Kashin V.K., Pleshanov A.S., Mikhaylova T.A., Berezhnaya N.S. *Khvoynyye boreal'nyye zony*, 2004, no. 2, pp. 112–119. (in Russ.).
32. Ivanov E., Ivanova O., Tereshchenko V., Efimova L. *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi*, 2020, vol. 26 (5), pp. 657–664. DOI: 10.9775/kvfd.2020.24102.
33. Kochneva Ye.V. *Voprosy diyetologii*, 2018, no. 1, pp. 37–51. (in Russ.).
34. Gielen S., I Batlle J.V., Vincke C., Van Hees M., Vandenhove H. *Ecological Modelling*, 2016, vol. 324, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2015.12.015.
35. Węgiel A., Bieliniś E., Polowy K. *Journal of Elementology*, 2019, vol. 24 (2), pp. 615–628. DOI: 10.5601/jelem.2018.23.1.1621.

Received October 15, 2020

Revised March 2, 2021

Accepted March 11, 2021

For citing: Ivanova O.V., Lyubimova Yu.G., Tereshchenko V.A., Ivanov E.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 181–190. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021038714.