

Комплексное изучение компонентов шрота – отхода переработки древесной зелени ели

© 2022. Ю. В. Мартакова, к. х. н., н. с.,

Е. В. Удоратина, к. х. н., в. н. с.,

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,

167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,

e-mail: ylya100287@mail.ru, udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Проведено комплексное физико-химическое исследование шрота, являющегося отходом эмульсионной экстракции древесной зелени ели *Picea abies*, полученного при производстве товарного биопрепарата «Вэрва-ель». Определён компонентный состав шрота, в котором преобладающими высокомолекулярными компонентами являются целлюлоза и лигнин с массовыми долями 36 и 29% соответственно. Изучен функциональный состав доминирующих компонентов шрота методами ИК-спектроскопии и химического анализа. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследована их надмолекулярная структура и морфология. Проведён сравнительный анализ характеристик целлюлозы и лигнина, выделенных из шрота и древесной зелени ели. Полученные сведения имеют значимость в области поиска альтернативных источников лигноцеллюлозы, основы ценных продуктов химического, сельскохозяйственного назначения, и решения проблемы рационального использования древесных отходов, и, в частности, древесной зелени хвойных растений.

Ключевые слова: *Picea abies*, древесная зелень, шрот, лигноцеллюлозный комплекс, химический состав, надмолекулярная структура, микроструктура.

A comprehensive study of the components of post-extraction residues of spruce woody greens

© 2022. Yu. V. Martakova ORCID: 0000-0002-9099-7769

E. V. Udoratina ORCID: 0000-0002-7146-2806

Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS,

48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,

e-mail: ylya100287@mail.ru, udoratina-ev@chemi.komisc.ru

In this work, we conducted a comprehensive physicochemical study of the post-extraction residues of woody greens of *Picea abies* obtained in the production of the commercial biopreparation “Verva-spruce”. The component composition of spruce woody greenery and its post-extraction residue was determined by chemical methods. It is shown that the biomass of *P. abies* woody greens and the residue after its emulsion processing are multicomponent system, the composition of which is represented by polymeric (lignocarbhydrate), low-molecular and mineral parts. Cellulose (36 mass.%) and lignin (29 mass.%) are the predominant fractions of post-extraction residues of spruce woody greenery. The functional composition of cellulose and lignin was studied by FTIR spectroscopy, chemical and elemental analysis in detail. It is shown that the spruce wood waste is characterized by a smaller amount of carboxyl and carbonyl groups, compared with woody greens. This is due to the fact that some of the hemicelluloses, pectin and lignin are removed during the alkaline extraction of woody greens. During the water-alkaline treatment of woody greens, a part of the water- and alkali-soluble fractions of proteins is removed, as evidenced by a decrease in the nitrogen content in the post-extraction residue. The supramolecular structure and morphology of the waste was studied by X-ray diffraction and electron microscopy. It is shown that the extraction of woody greens with a solution of alkali leads to loosening of the surface of the waste cellulose. The particle size of the waste lignin is reduced, and its surface becomes more homogeneous compared to woody green lignin.

The obtained information is significant in the search for alternative sources of lignocellulose, which is the basis of valuable chemical and agricultural products, as well as for solving the problem of rational use of wood waste, and in particular coniferous woody greenery.

Keywords: *Picea abies*, woody greens, post-extraction residue, lignocellulosic complex, chemical composition, supramolecular structure, microstructure.

Тёмнохвойные еловые леса занимают большую часть ландшафтной территории Республики Коми. Поэтому лесоводство и лесозаготовки являются приоритетными отраслями экономики республики, а развитие инновационных производств по комплексной переработке лесного сырья (лесохимии, биофармацевтики) – ключевыми задачами в развитии лесопромышленного комплекса согласно Постановлению Правительства Республики Коми от 11 апреля 2019 г. № 185 «О стратегии социально-экономического развития РК на период до 2035 года».

Древесная зелень, составляющая около 20% лесосечных отходов, обычно не вывозится и не перерабатывается, и представляет собой крупномасштабный источник загрязнения окружающей среды. Её утилизация является актуальной проблемой переработки растительного сырья. Возможность круглогодичного использования древесной зелени и наличие в ней биологически активных компонентов определяет её как перспективное сырьё для получения ценных товарных продуктов, например, для сельского хозяйства, ветеринарии и медицины [1].

Классическими направлениями переработки древесной зелени являются экстракционные методы с получением хлорофиллокаротиновых паст, хвойных масел, хвойно-лечебных экстрактов и др. [2–4]. Остатки древесной зелени после экстракции используют для получения витаминной муки и белково-витаминных концентратов, которые являются важными кормовыми добавками в рационе сельскохозяйственных животных [1], а также используют в качестве субстрата для биоконверсии [5], для получения биопрепаратов защиты растений (триходерминов) [2]. Водный экстракт остатков хвои используют в качестве питательной среды для микробиологических целей [6].

В научно-производственном предприятии Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН из древесной зелени ели *Picea abies* экологически безопасным методом эмульсионной экстракции водными растворами оснований получают биопрепарат «Вэрва-ель» [7]. Этот метод позволяет эффективно извлекать природные низкомолекулярные соединения (5–7%), в частности, фенольные вещества, благодаря которым препарат оказывает ростостимулирующее действие на сельскохозяйственные растения и антибактериальное действие на фитопатогенные грибы и бактерии [8].

После извлечения ценных биологически активных экстрактивных веществ из дре-

весной зелени остаётся более 90% биомассы (шрот), что делает его перспективным сырьём для производства различных продуктов. Так, например, на основе шрота ели создана рецептура биологически активной кормовой добавки «Вэрва» для применения в животноводстве [9]. Несмотря на это, использование шрота ели ограничено, что обусловлено недостаточной изученностью его химического состава и свойств.

Цель работы – комплексное изучение компонентного состава, надмолекулярной структуры и микроструктуры, физико-химическая характеристика шрота, а также его основы – древесной зелени ели.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись: древесная зелень ели обыкновенной (*P. abies*), собранная в осенний период в окрестностях г. Сыктывкара (Республика Коми, Россия) и шрот, полученный после её эмульсионной экстракции водно-щелочным раствором (5% NaOH) [7]. Для исследования древесной зелени и дальнейшей её экстракции срезали ветви из верхней, средней и нижней частей кроны деревьев, затем свежесобранную древесную зелень предварительно измельчали на ножевой мельнице РМ-120 до размера частиц 0,5–1,5 мм. Выход экстрактивных веществ, выделенных водно-щелочным раствором из древесной зелени, составил около 5–6%, остаточная щёлочность шрота – 33–40 мг/л. Перед анализом компонентного состава шрот был отмыт водой до нейтральной реакции промывных вод.

Определение состава древесной зелени и шрота проводили по методикам, общепринятым в химии древесины [10]. Содержание целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом (целлюлоза Кюршнера), содержание лигнина определяли с 72%-ной H_2SO_4 в модификации Комарова, определение органорастворимых экстрактивных веществ проводили методом экстрагирования в аппарате Сокслета этилацетатом, влажность – методом высушивания, зольность – методом сжигания.

Функциональный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре IR Prestige-21 «Shimadzu». Функциональные группы определяли потенциометрическим титрованием методами хемосорбции карбоксильных групп с ацетатом кальция [11] и конденсации карбонильных групп с гидросиламином [12].

Микроструктуру основных компонентов исследуемых объектов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-IT300LV с энерго- и волнодисперсионными приставками (JEOL Ltd. Япония). Размеры частиц определяли на дифракционном анализаторе SALD-2300 (Shimadzu, Япония).

Надмолекулярную структуру объектов изучали рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Элементный анализ выполняли с помощью элементного анализатора CHNS «Vario MICRO cube» (Германия).

Результаты и обсуждение

Растительная биомасса древесной зелени *P. abies* и остаток (шрот) после её эмульсионной переработки являются многокомпонентными системами, состав которых представлен полимерной (лигноуглеводной), низкомолекулярной и минеральной частями. Количественный состав компонентов в исходном сырье и шроте приведён в таблице 1.

Углеводная часть древесной зелени – это сложный полисахаридный комплекс, включающий целлюлозу и нецеллюлозные полисахариды (пектиновые вещества, арабиногалактан-протеиновые протеогликаны, связующие гликаны). Массовая доля водорастворимых пектиновых полисахаридов, выделенных из древесной зелени ели, составляет до 4,5% [13]. Сезонная динамика их накопления, химический состав и структура были подробно описаны в работе [14]. Пектиновые полисахариды обладают широким спектром биологической и физиологической активностей, что делает перспективным их использование в растениеводстве, животноводстве и лесном хозяйстве.

Доминирующим полимером в полисахаридном комплексе является целлюлоза,

массовая доля которой в исходной древесной зелени составляет 24,2%. Вторым основным компонентом является полимер ароматической природы – лигнин с массовой долей 36,2%. Надо отметить, что древесная зелень характеризуется меньшим содержанием целлюлозы и большим содержанием лигнина в отличие от древесины ели (около 40–50% и 25–30% соответственно) [15]. В древесной зелени содержится значительное количество (12,1%) веществ, экстрагируемых органическими растворителями, в частности этилацетатом. Зольность древесной зелени также выше показателя древесины (3,7 и около 0,3% соответственно), поскольку в ней содержится большое количество минеральных веществ.

Эмульсионная обработка древесной зелени ели 5%-ным водным раствором NaOH влияет на количественный состав компонентов в шроте. Так, содержание лигнина уменьшается до 28,9% по сравнению с древесной зеленью, это объясняется тем, что при щелочной обработке часть лигнина растворяется и переходит в раствор. Массовая доля целлюлозы в шроте, наоборот, несколько увеличивается за счёт экстрагирования водно-щелочным раствором нецеллюлозных полисахаридов, в частности, пектинов и гемицеллюлоз. Большая часть экстрактивных веществ также удаляется щелочными растворами, однако повторной экстракцией этилацетатом удаётся дополнительно выделить ещё 5% веществ. Массовая доля минеральных веществ в шроте увеличивается на 1,2% по сравнению с исходным сырьём, что объясняется применением неорганических компонентов при экстракции.

Определение содержания элементов органических в исходной древесной зелени ели показало (табл. 2), что органическая масса сырья содержит 48% углерода, 45% кислорода и 6% водорода. В составе обнаружено 1,5% азота. Эмульсионная экстракция древесной зелени не оказала существенного влияния на коли-

Таблица 1 / Table 1
Компонентный состав древесной зелени ели до и после эмульсионной экстракции
Composition of woody greens of *P. abies* before and after emulsion extraction

Компонент, % Components, %	Древесина ели [15] Spruce wood [15]	Древесная зелень Woody greens of <i>P. abies</i>	Шрот / Post-extraction residues
Целлюлоза / Cellulose	46,1–52,4	24,2±1,5	36,2±0,2
Лигнин / Lignin	28,1–28,4	36,2±1,6	28,9±1,3
Влажность / Water content	8,0–10,0	4,2±1,1	6,3±1,1
Зольность / Ash	0,20–0,32	3,7±1,2	4,9±1,3
Органорастворимые вещества Organosoluble substances	0,9–1,5	12,1±3,5	5,1±2,5

Элементный анализ древесной зелени и шрота
Elemental composition of woody greens and post-extraction residues

Элемент Element	Содержание элемента, % / Element content, %	
	древесная зелень / woody greens	шрот / post-extraction residues
N	1,49±0,03	0,26±0,03
C	47,87±0,03	48,26±0,10
H	5,72±0,03	5,92±0,18
O	44,92±0,03	45,56±0,10

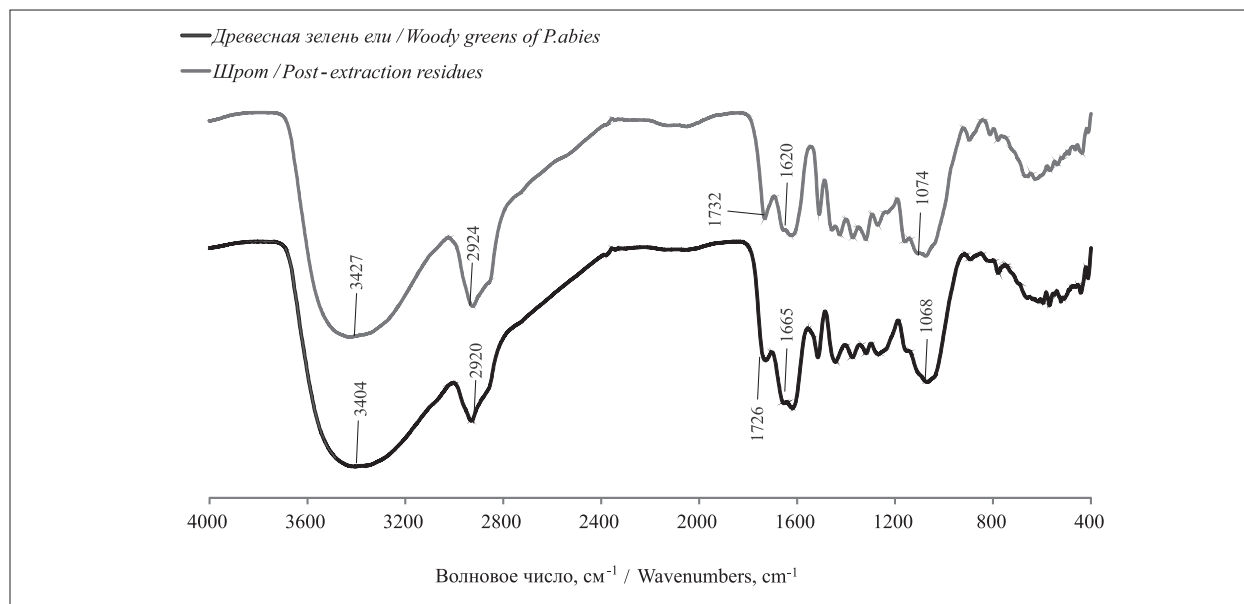


Рис. 1. ИК-спектры древесной зелени и шрота
Fig. 1. FTIR spectra of woody greens and post-extraction residues

чественные показатели элементов в шроте, за исключением понижения содержания азота в 5,7 раз, что связано с удалением водо- и щелочерастворимых фракций азотсодержащих соединений, и белков, в частности.

ИК-спектры образцов древесной зелени и шрота имеют схожий характер (рис. 1). Наблюдаются полосы поглощения, характерные для лигнополисахаридного комплекса: 3400 см⁻¹ – валентные колебания гидроксильных групп, в области 2920 см⁻¹ проявляются валентные колебания метиленовых и метиловых групп. Полосы поглощения в области 1600–1510 см⁻¹ соотносятся с колебаниями связи С=C в ароматическом кольце, в области 1420–1460 см⁻¹ проявляются характерные полосы для лигнинного компонента. Широкая полоса поглощения в области 1000–1200 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С–О–С и С–О в пиранозном кольце и характерна для углеводных компонентов. Полосы поглощения при 1720–1730 см⁻¹ соответствуют колебаниям карбоксильных групп, 1620–1650 см⁻¹ – кетонных групп. Их количество, определённое потенциометрическим титрова-

нием, составляет 0,78 и 0,09% соответственно. В ИК-спектре шрота наблюдается уменьшение интенсивностей этих полос поглощения, количество карбоксильных групп уменьшается в 2,2 раза (их значение составляет 0,35%), альдегидные группы определить не удалось. Уменьшение функциональных групп можно объяснить тем, что при щелочной экстракции древесной зелени удаляется некоторая часть гемицеллюлоз, пектинов и лигнина – основных носителей С=О- и СООН-групп.

Такое же изменение в полосах поглощения в области 1639–1734 см⁻¹ наблюдается и в спектрах целлюлозы, выделенной из древесной зелени и шрота методом Кюршнера (рис. 2). В спектре шрота интенсивность полосы значительно меньше, что подтверждает, что большая часть гемицеллюлоз удаляется щелочной экстракцией, но небольшая часть прочно связанной с целлюлозой остаётся. Количественное определение основных функциональных групп показало, что в целлюлозе, входящей в состав древесной зелени, содержится 0,67% карбоксильных и 0,08% карбонильных групп. В целлюлозе шрота про-

исходит их перераспределение: содержание карбоксильных групп уменьшается в 1,5 раза, а карбонильных – увеличивается в 1,3 раза: их значения составляют 0,46 и 0,1% соответственно. Остальные полосы поглощения являются типичными для ИК-спектров целлюлоз. В целлюлозе, выделенной из древесной зелени, также присутствует полоса поглощения при 1517 см⁻¹, характерная для лигнина (колебания бензольного кольца), которая отсутствует на спектре целлюлозы шрота.

ИК-спектры лигнина, выделенного серно-кислотным методом (рис. 3), содержат все характерные для лигнина полосы поглощения,

в том числе полосы поглощения при 1620, 1510 и 1458 см⁻¹ (скелетные колебания бензольного кольца), 1270 см⁻¹. Область 2800–2900 см⁻¹ характеризует симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах. Полосы поглощения в области 1400 см⁻¹ и 1000 см⁻¹ относятся к колебаниям арил-алкильных эфиров, главным образом, колебаниями метоксильных групп. Наблюдаются полосы сильной интенсивности при 1734, 1654 и 1620 см⁻¹, соотносящиеся с валентными колебаниями С=О в составе COOH-, COOR-групп, несопряжённых и сопряжённых с ароматическим

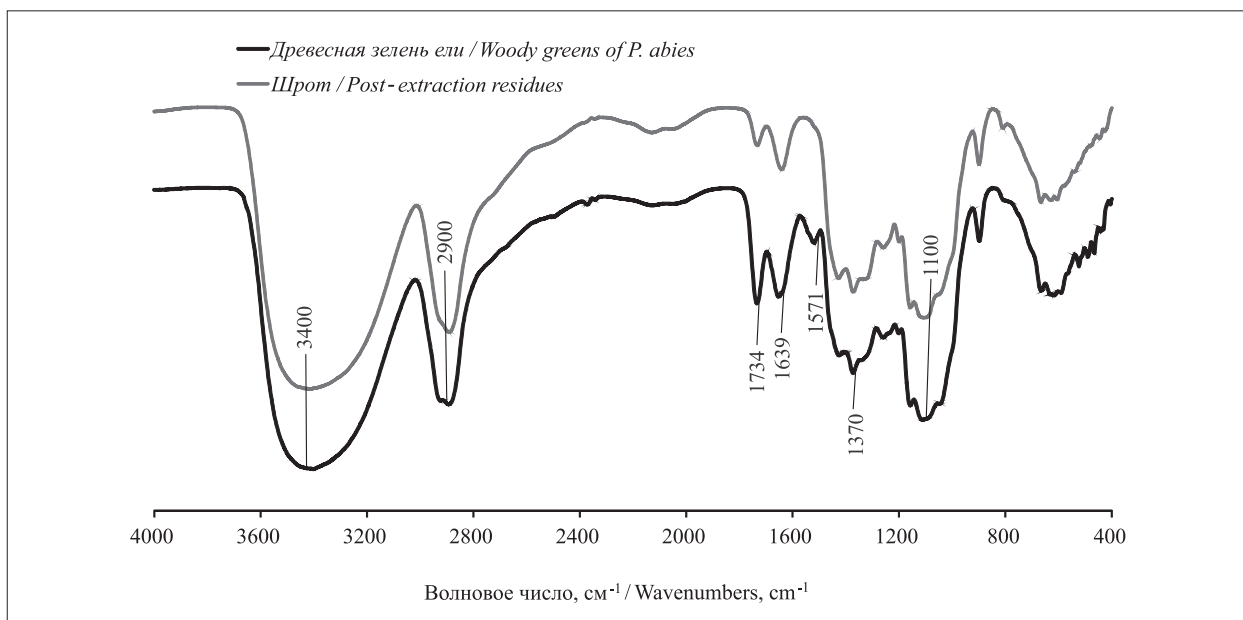


Рис. 2. ИК-спектры целлюлозы из древесной зелени и шрота
 Fig. 2. FTIR spectra of cellulose from woody greens and post-extraction residues

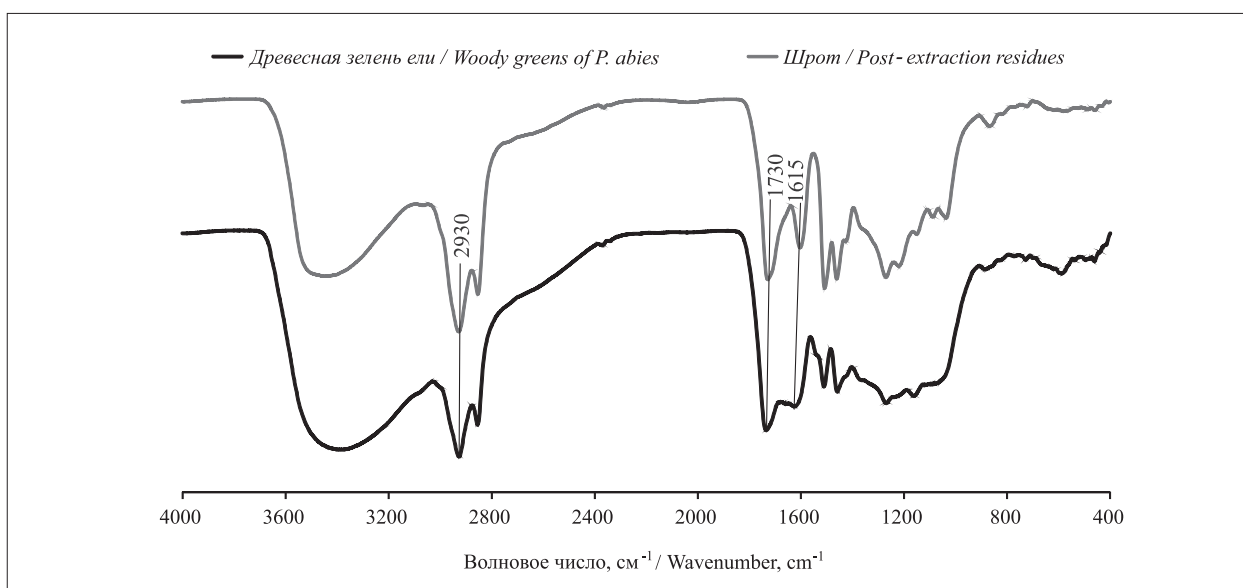


Рис. 3. ИК-спектры лигнина из древесной зелени и шрота
 Fig. 3. FTIR spectra of lignin from woody greens and post-extraction residues

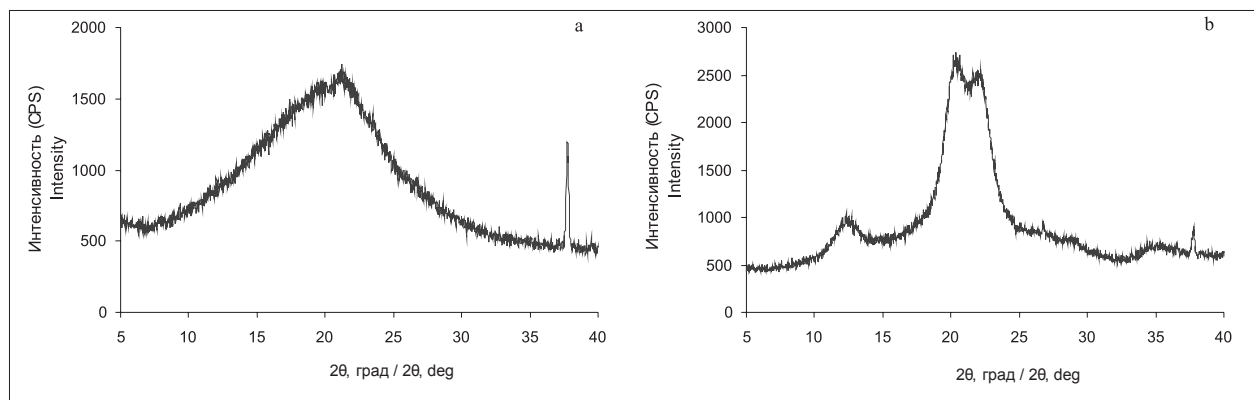


Рис. 4. Рентгеновские диффрактограммы лигнина (а) и целлюлозы (b) шрота
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of lignin (a) and cellulose (b) from post-extraction residues

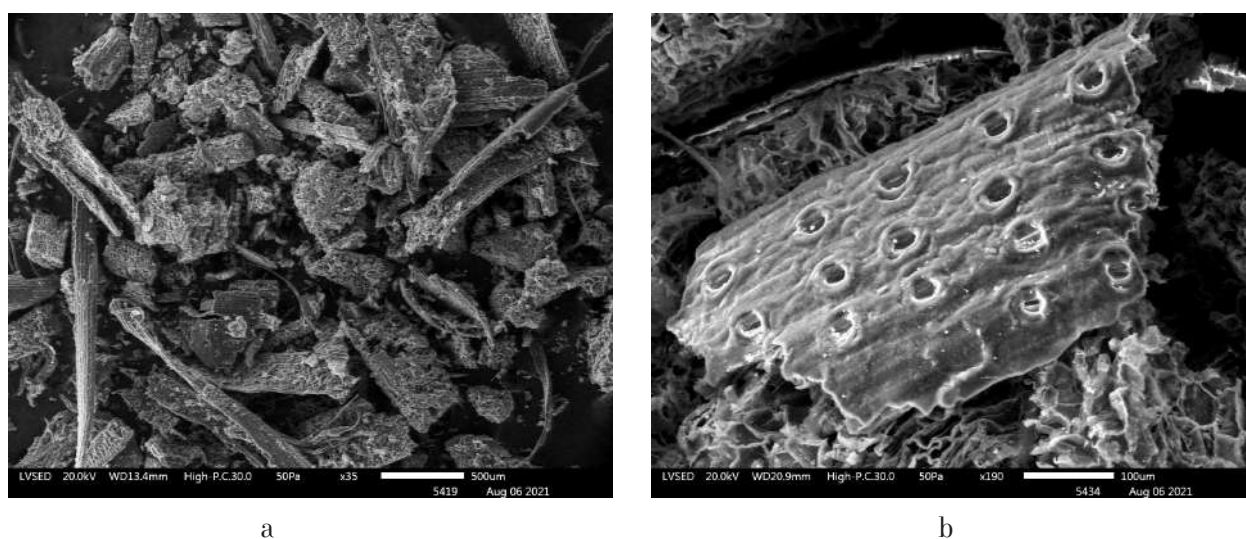


Рис. 5. Микрофотографии поверхности шрота при увеличении $\times 35$ (а) и $\times 190$ (b)
Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of the post-extraction residues with magnification $\times 35$ (a) и $\times 190$ (b)

кольцом соответственно. Количественный анализ подтвердил, что в лигнине древесной зелени содержится 3,5% COOH-групп и 0,53% CO-групп. Обработка древесной зелени слабыми растворами NaOH способствовала дополнительной функционализации лигнина шрота. При этом количество COOH-групп возросло в 1,8 раза (6,3%), CO-групп – в 1,2 раза (0,66%). Увеличение числа функциональных групп может быть обусловлено частичной деструкцией макромолекулы лигнина, вероятно, за счёт разрыва эфирных связей.

Изучение надмолекулярной структуры компонентов шрота показало, что лигнин является типичным аморфным полимером. На диффрактограмме лигнина (рис. 4а) видно широкое гало с максимумом при угле дифракции 2θ 20° , что характерно для аморфной фазы вещества.

Целлюлозный компонент в составе шрота характеризуется аморфно-кристаллической структурой (рис. 4b). Основные рефлексы на рентгенодифрактограмме при значениях углов 2θ $12,0^\circ$, $20,0^\circ$ и $22,0^\circ$ относятся к отражению плоскостей 1-10, 110, 200 целлюлозной ячейки, соответственно, и типичны для структурной модификации целлюлозы II. Такие превращения в целлюлозной структуре происходят при щелочных обработках, а также характерны для регенерированных целлюлоз. Индекс кристалличности целлюлозы составил 61% (метод Сегала).

Морфология поверхности основных компонентов древесной зелени и шрота была изучена методом растровой микроскопии (рис. 5, 6). Микроструктура шрота (рис. 5а) представлена в основном крупными частицами продолговатой формы, максимальная длина

которых составляет 1,0–2,3 мм, ширина в 2 раза меньше (500–900 мкм). Средний размер остальных частиц с меньшим размером, без чётко выраженной направленности в форме, составляет 440 мкм. Поверхность частиц рыхлая, видны поры – отверстия, образовавшиеся во время экстракции биологически активных низкомолекулярных компонентов (рис. 5b).

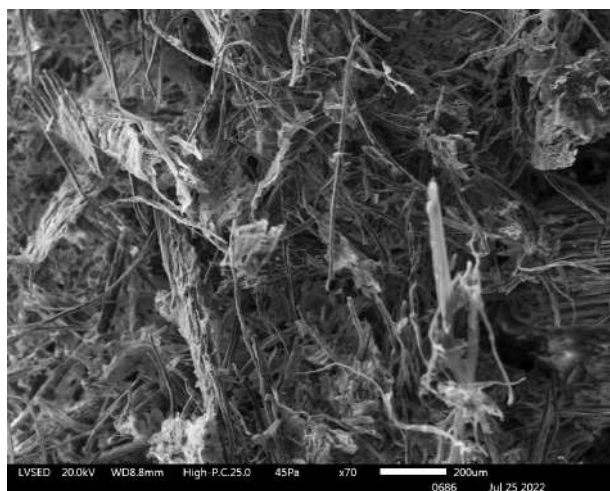
Образцы целлюлозы, выделенной из древесной зелени (рис. 6a) и шрота (рис. 6b), имеют волокнистую структуру. Целлюлоза из древесной зелени имеет плотную упаковку, видны слипшиеся частицы, очевидно прочно связанные с нецеллюлозными полисахаридами. Данные волокнистые образования имеют размеры от 100 мкм до 1,1 мм и преимущественно вытянуты (рис. 6a). Экстракция древесной зелени слабым раствором щёлочи несколько изменяет поверхность целлюлозы

шрота, разрыхляя её. На микрофотографии чётко прослеживаются отдельные волокна со средним значением длины 190 мкм и толщины нитей 13 мкм (рис. 6b).

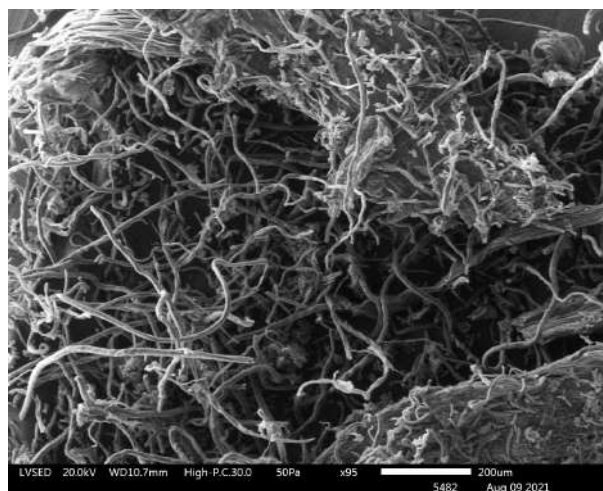
Лигнин (рис. 6c), выделенный из древесной зелени, состоит из крупных частиц неправильной формы с максимальным и минимальным размерами длины 630 и 162 мкм соответственно. Средний размер частиц составляет 350 мкм. Щелочная обработка приводит к частичному разрушению крупных частиц, значительно уменьшая максимальное (до 187 мкм), минимальное (34 мкм) и среднее (122,8 мкм) значения размеров.

Заключение

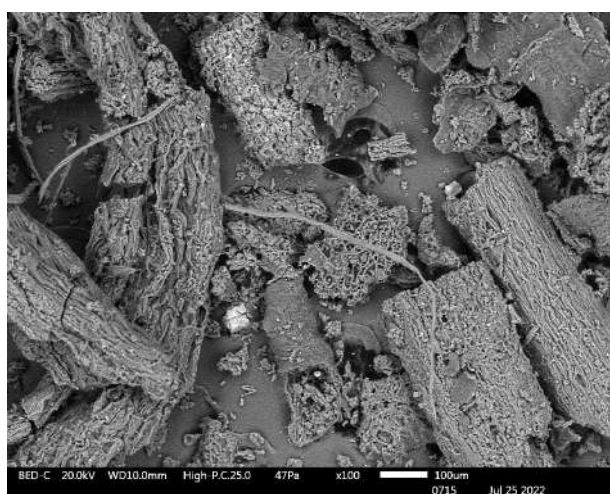
Таким образом, полученные результаты показали, что шрот древесной зелени ели, в состав



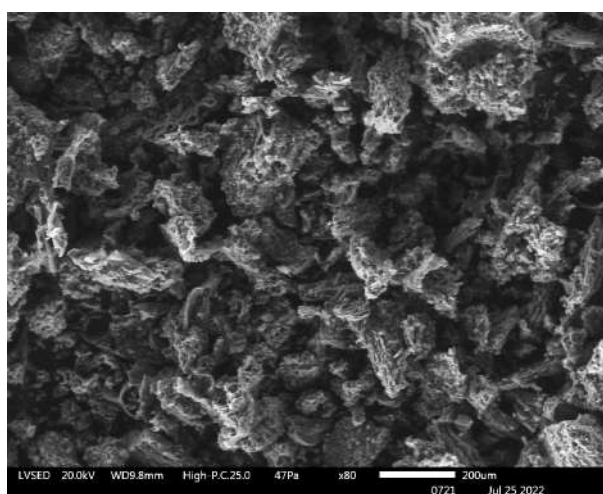
a



b



c



d

Рис. 6. Микрофотографии поверхности целлюлозы и лигнина, выделенных из древесной зелени (a, b) и шрота (c, d)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of cellulose and lignin from woody greens (a, b) and post-extraction residues (c, d)

которого входит более 60% лигноцеллюлозы, может стать её дополнительным растительным источником. Отходы переработки древесной зелени ели можно использовать не только в качестве кормовой добавки в животноводстве [16], но также для последующей химической переработки в ценные лигноцеллюлозные материалы, например, порошок лигноцеллюлозу, её эфиры, востребованные в качестве модификаторов и наполнителей в композиционных материалах, для дражжирования семян в сельском хозяйстве, получения сорбционных материалов и др.

Изучение химического состава и строения полисахаридов и лигнина, входящих в постэкстракционный отход древесной зелени *P. abies*, может быть положено в основу разработки и совершенствования новых технологий комплексного использования многотоннажных отходов, что имеет решающее значение для лесоперерабатывающей промышленности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российской государственной программы «Исследования и разработки с приоритетным поддержанием отечественных технологий» на период 2013–2021 гг., проект № 21-73-20091, <https://rscf.ru/project/21-73-20091/>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

References

1. Verva – complex biopreparations for crop production / Eds. A.V. Kuchin, T.V. Khurshkaynen. Syktyvkar: Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS, 2020. 240 p. (in Russian). doi: 10.19110/89606-012
2. Ushanova V.M. Processing of tree greenery and Siberian fir bark to obtain biologically active products // *Khvoynnye boreal'noy zony*. 2013. No. 1–2. P. 138–142 (in Russian).
3. Lamotkin S.A., Kolnogorov K.P., Vladykina D.S., Nikolaichik Yu.V., Nozdrin P.V. Evaluation of the qualitative characteristics of essential oils of trees of the genus *Abies* and obtaining perfume products on their basis // *Trudy BGTU*. 2016. Seriya 2. No. 4. P. 149–155 (in Russian).
4. Bayunova E.A., Pavlutsкая I.S., Korotkiy V.P., Roshchin V.I. Energy feed additive from green spruce (*Picea abies*) // *Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa*. 2014. No. 38. P. 62–66 (in Russian).
5. Mamaeva O.O., Isaeva E.V. Use of post-extraction fir wood greenery residues by the bioconversion method with the production of feed additives // *Forests*. 2021. No. 12. Article No. 272. doi: 10.3390/f12030272
6. Rubchevskaya L.A., Gracheva E.V., Demina O.V., Rubchevskaya L.P. Study of the chemical composition of the Siberian fir woody meal // *Fundamental'nyye issledovaniya*. 2007. No. 10. P. 36–39 (in Russian).
7. Khurshkaynen T.V., Kuchin A.V., Skripova N.N., Chukichev V.M. Spruce tree green preparation for increasing productivity and protecting plants from diseases // Patent RU 2571936 C2. Application: 2014118174/10, 05.05.2014. Date of publication: 11.10.2015. Bull. 31 (in Russian).
8. Khurshkaynen T.V., Andreeva E.M., Stetsenko S.K., Terekhov G.G., Kuchin A.V. Influence of biopreparations Verva and Verva-spruce on the scots pine seedlings growth // *Khimiya Rastitelnogo Syrya*. 2019. No. 1. P. 295–300. doi: 10.14258/JCPRM.2019014248
9. Coniferous feed additive Verva for animals and birds / Eds. A.V. Kuchin, T.V. Khurshkaynen. Syktyvkar: Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS, 2019. 160 p. (in Russian). doi: 10.19110/89606-003
10. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moskva: Ecology, 1991. 320 p. (in Russian).
11. Zakis G.F. Functional analysis of lignins and their derivatives. Riga: Zinatne, 1987. 230 p. (in Russian).
12. Klimova V.A. Basic micromethods for the analysis of organic compounds. Moskva: Chemistry, 1975. 224 p. (in Russian).
13. Shakhmatov E.G., Makarova E.N. Structural and chemical characteristics of *Picea abies* woody green pectin // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2020. No. 4. P. 59–71 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2020047648
14. Makarova E.N., Shakhmatov E.G., Belyy V.A. Seasonal dynamics of polysaccharides in Norway spruce (*Picea abies*) // *Carbohydrate Polymers*. 2017. V. 157. P. 686–694. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.035
15. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shcheglov V.P. Chemistry of wood and cellulose. Moskva: Lesnaya promyshlennost, 1978. 668 p. (in Russian).
16. Kuchin A.V., Khurshkaynen T.V., Skripova N.N., Chukichev V.M. Method for producing coniferous feed additive // Patent 2402233 C1. Application: 2009102684/13, 27.01.2009. Date of publication: 27.10.2010. Bull. 30 (in Russian).