

Автор ефр.
Б 40

ОДЕСЬКИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ
ім. М.В. Ломоносова

На правах рукопису

БЕЗУСОВ Анатолій Тимофійович



БІОТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЗБЕРІГАННЯ КОРМОВОЇ РОСЛИННОЇ
СИРОВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ АМІАКВМІСНИХ СПОЛУК

05.18.03 – первинна обробка, зберігання зерна
та іншої продукції рослинництва

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Одеса – 1993

Дисертація є рукопис.

Роботу виконано в Одеському технологічному інституті харчової промисловості ім. М.В. Ломоносова.

Науковий консультант

доктор хімічних наук, професор

Дудкін М.С.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Коробкіна З.В.

доктор технічних наук, професор

Бгоров Б.В.

доктор сільськогосподарських наук

Карунський О.І.

Провідна організація - Український державний аграрний університет.

Захист дисертації відбудеться "30" 06 1994 р.

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.35.03 при Одеському технологічному інституті харчової промисловості ім. М.В.Ломоносова за адресою: Україна, 270039, м. Одеса, вул. Свердлова, 112.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ОТІХП.

Автореферат розісланий "27" 05 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
д.т.н., доцент

Віннікова Л.Г.

МПП. Зак. 100

ОНАХТ

07.04.11

Біотехнологічні осно



v017115

Загальна характеристика роботи

Актуальність. Збільшення виробництва продуктів харчування невідривно пов'язане з інтенсифікацією кормовиробництва. При цьому на перший план виступають завдання по зниженню втрат рослинницької та тваринницької продукції при її переробці, підвищенні її якості та екологічної чистоти.

Використання традиційних засобів заготівлі, переробки та зберігання кормів приводить до значних втрат поживних речовин, що досягають більше 30 %. Практично показано, що хімічне консервування рослинної сировини, у тому числі фуражного зерна підвищеної вологості, має ряд переваг перед спеціальним сушінням та біологічним консервуванням. Хімічне консервування використовують у тих випадках, коли інші методи малоефективні. Поруч зі зниженням втрат у 2-3 рази під час його використання має місце підвищення засвоєваності та перетравлення кормів. Збільшення в них вмісту азоту при використанні традиційних методів призводить до неадекватного використання кормів та продукції, що отримується.

Основними показниками доцільності використання хімічних консервантів при переробці та зберіганні кормів є поживні властивості. При цьому перевага віддається тим консервантам, які адекватні метаболітам організму тварин, консервантам полікомбінованої дії, зберігаючим та підвищуючим якість кормів шляхом їх збагачення певними елементами харчування - азотом, фосфором, сіркою, покращенням перетравлення поживних речовин раціону. Усім перерахованим вимогам до консерванту відповідають аміаквмісні сполуки: аміак, вуглеамонійні солі, карбамід.

Повсюдне використання хімічних методів консервування вологих кормів стримується відсутністю необхідних консервуючих засобів, забезпеченість якими не перевищує 10 % від потреби. Перспективність використання вуглеамонійних солей /ВАС/ як консерванта та збагачувача азотом кормів обумовлена структурою виробництва, яка склалася. Частка ВАС у випуску хімічних консервантів становить 16,8 % /СНД, включаючи Україну/. При загальному об'ємі виробництва ВАС у державах СНД 90 тис. т, 46 тис. т на Україні.

с. б. 17115

ОДАХТ
Бібліотека

VOP4115

Без глибоких знань хімічних та біологічних процесів, що відбуваються у консервованій сировині, закономірностей видозмін компонентів рослинних кормів, неможливо досягнути високої ефективності використання аміаковмісних сполук. При позитивному досвіді їх використання у кормовиробництві, до теперішнього часу не створена наукова основа консервування та збагачення рослинної сировини аміаком, ВАС, карбамідом.

Дослідження по темі, що розглядається, велося у відповідності з Постановами ДК по науці та техніці від 10 травня 1983 року, № 195 по розробці технології виробництва ВАС та їх використанню для консервування фуражного зерна підвищеної вологості, додатковим завданням ДКНТ від 21 грудня 1984 р., яке поширило галузь використання ВАС на інші види кормів - силос, буряковий жом, сіно, сінаж; координаційним планом НДР АН СРСР по біологічній хімії, у відповідності з Постановою РМ УРСР № 367 від 27.05.80 р. "Про організацію вивчення ефективності застосування вуглеамікатів при консервуванні кормів". Окремі розділи дисертації пов'язані з виконанням НДР за замовленням АН УРСР.

Мета та завдання досліджень. Мета роботи - розробка науково обґрунтованих принципів і методів зберігання та збагачення азотом вологої рослинної сировини, зменшення втрат та підвищення якості кормів.

Для досягнення вказаної мети визначені такі завдання дослідження:

- дати порівняльну характеристику полісахаридів різної рослинної сировини - геміцелюлоз, целюлози, пектинових речовин, що формують основну масу сухих речовин кормової рослинної сировини;

- виявити закономірності змін структури та властивостей окремих компонентів сировини: вуглеводів, білків, ліпідів, ферментів, лігновуглеводного комплексу в результаті їх обробки аміаком, вуглеамонійними солями, карбамідом;

- дати характеристику змін функціональних властивостей рослинної сировини в цілому та окремих його компонентів в процесі реалізації технології консервування аміаковмісними сполуками різної рослинної сировини /зерна, трав, кукурудзяного силосу, бурякового жому/ та дати характеристику кінцевих продуктів ~~консервування~~

консервування, збагачення азотом та підвищення переваримості органічних речовин;

- розробити технологічний регламент консервування та збагачення рослинних кормів аміакмісними речовинами;

- провести зоотехнічні випробування консервантів та дати техніко-економічне обґрунтування використання консервантів.

Наукова новизна. Обґрунтоване використання вуглеамонійних солей як консерванта та збагачувача азотом кормової рослинної сировини, у тому числі фуражного зерна підвищеної вологості.

Вперше отримані та систематизовані дані перетворень компонентів /моно-, ди- та полісахаридів, крохмалю, пектинових речовин, целюлози, геміцелюлоз, лігновуглеводного комплексу/, білкових речовин, ферментів, ліпідів /під дією аміаку, вуглеамонійних солей, карбаміду/.

Обґрунтовані нові технологічні процеси консервування рослинної сировини. Визначені закономірності змін властивостей сировини та окремих її компонентів при консервуванні.

Вперше розроблені фізико-хімічні основи механізму зв'язування аміаку рослинною сировиною та її окремими компонентами.

Вперше сформульовані наукові принципи використання карбаміду у кормовиробництві з урахуванням особливостей хімічного складу сировини та технології.

Практична цінність. На основі аналізу та узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень представлені науково обґрунтовані рекомендації збереження та збагачення кормовим азотом вологого фуражного зерна, кукурудзяного силосу, бурякового жому. Одержані нові дані впливу хімічного складу сировини на напрямки хімічних та біохімічних процесів при обробці її аміакмісними сполуками. Вперше дана характеристика будови полісахаридів нових видів кормових трав. Встановлені зміни вуглеводів, білків, ліпідів, ферментів рослинної сировини при консервуванні аміаком та вуглеамонійними солями.

Розроблена та впроваджена в сільськогосподарське виробництво технологія збереження та збагачення азотом ВАС вологої рослинної сировини. Законсервовані корми - вологе фуражне зерно,

кукурудзяний силос, буряковий жом, пройшли випробування відповідно методиці, затвердженій Головним управлінням ветеринарії Державного комітету Ради Міністрів СРСР по харчуванню та закупівлі. Розроблені та затверджені методичні вказівки по проведенню дослідно-виробничої перевірки технології заготівлі та згодування сільськогосподарським тваринам кормів з використанням вуглеамонійних солей.

Проведені медико-біологічні дослідження та зоотехнічні випробування законсервованих ВАС вологих кормів. Використання І т ВАС в тваринництві дало економічний ефект при консервуванні фуражного зерна - 1200 крб, кукурудзяного силосу - 1260 крб., бурякового жому - 910 крб. Щорічно в 1985 року в тваринництві України, Росії, Казахстану було використано 10-12 тис. т ВАС, що дозволило законсервувати більш, ніж 1 млн. т вологих кормів. За період з 1985 по 1991 роки одержано економічний ефект в сумі більш 75 млн. крб. /в цінах 1990 р/.

Новизну технічних рішень технології збереження та збагачення азотом вологої рослинної сировини підтверджено 5 авторськими свідоцтвами на винахід.

Апробація роботи. Основні твердження дисертації та результати дослідів доповідались та отримали позитивну оцінку на Всесоюзних науково-технічних конференціях: "Корми з відходів АПК, техніка та технологія" /Запоріжжя, 1968/; "Фізико-хімія крохмалю та крохмалепродуктів" /Москва, 1984/; "Хімія та біохімія використання геміцелюлоз" /Рига, 1985/; "Хімія геміцелюлоз та їх використання" /Рига, 1978/; "Біохімія та хімія вуглеводів" /Ростов на Дону, 1977/; "Продукти переробки деревини сільському господарству" /Рига, 1973/; "Хімічні перетворення харчових полімерів" /Світлогорськ, 1991/; На XII Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії /Баку, 1981/; Республіканських нарадах з проблем використання азоткарбонсвих сполук у тваринництві /Київ, 1981-1988/; Спільній нараді хімії та хімічної технології Південного Наукового Центру АН УРСР та загальноміського наукового семінару з проблем органічної та біоорганічної хімії /Одеса, 1983/; Наукових конференціях Південного центру АН УРСР /Одеса, 1984-1985/ та професорсько-викладацького складу

ОТІХІ ім. М.В. Ломоносова /1981-1990/.

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 56 праць, у тому числі 5 авторських свідоцтв.

Об'єм та структура дисертації. Дисертація складається зі змісту, вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Робота викладена на 265 стор., містить 63 мал., 166 табл., Список літератури включає 448 назв, з яких 154 із закордонних джерел.

На захист виносяться - теоретичні обґрунтування та експериментальні дані процесу консервування та збагачення кормів рослинного походження азотовмісними сполуками - аміаком, ВАС, карбамідом; характеристика полісахаридів перспективних видів кормової рослинної сировини; нові експериментальні дані біохімічних змін основних компонентів рослинної сировини / вуглеводів, білків, ліпідів, ферментів/, підданих обробці аміаком, ВАС, карбамідом;

- характеристика біохімічних та технологічних властивостей фуражного зерна підвищеної вологості, кукурудзяного силосу, бурякового жому, підданих консервуванню вуглеамонійними солями;

- обґрунтування та розробка методів розкислення бурякового жому вуглеамонійними солями;

- дані, які показують видозміни, що відбуваються під час високотемпературної обробки рослинної сировини аміновмісними сполуками.

ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі "Сучасне становище зберігання та переробки кормової рослинної сировини" розглядаються питання особливостей хімічного складу рослинної сировини, яка використовується у кормовиробництві, і які в свою чергу визначають методи її переробки та зберігання. В нього включені підрозділи, присвячені вмісту, будові та властивостям полісахаридів, головним компонентом, що визначають кормову цінність сировини - крохмалю, целюлози, пектинових речовин, геміцелюлоз. Значна *убага*

приділена класифікації полісахаридів геміцелюлоз та їх присутності у кормових травах, у злакових та зернобобових культурах.

У розділі "Вміст та властивості білків" особлива увага приділяється їх фракційному складу, різній здатності розщеплюватись у рубці тварин протеазами бактерій. Незважаючи на те, що розподіл білка на фракції умовний і між хімічним складом фракцій білків та відношенні їх до розчинників немає прямого зв'язку, кормова цінність їх корелює з вмістом легкозасвоєваних водо- та солерозчинних білків. Значне місце приділяється клітковинним білкам - як протеїновій основі зерна злаків.

Ферменти містяться в усіх видах рослинних кормів і проявляють різний вплив на процеси, які протікають при технологічній обробці та зберіганні. Приділена увага ферментам, гідролізуючим глікозидні зв'язки у крохмалі, целюлозі, пектинових речовинах, геміцелюлозах, а також розщеплюючим пептидні зв'язки у білках та пептидах і складноефірні - у жирах. Зроблено огляд публікацій по механізму їх дії, специфічності окремих ферментів та впливу окремих факторів на їх активацію та інгібування.

У розділі "Хімічні основи зберігання рослинної сировини з використанням аміаку, вуглеамонійних солей /ВАС/, карбаміду" подані фізико-хімічна та біологічна характеристики аміновмісних сполук. Показано, що, в залежності від умов, аміак, ВАС, можуть виявляти властивості консервантів або бути джерелом азотного харчування для мікроорганізмів. Зроблено висновки про резерв у вирішенні проблеми кормовиробництва шляхом керування хімічними та біохімічними процесами перетворень компонентів сировини.

У заключному розділі подано огляд стану консервування та збагачення азотом вологих кормів шляхом їх обробки аміаком, ВАС, карбамідом.

У другому розділі "Матеріали та методи дослідження" описані методи виділення, фракціонування та характеристики природних біополімерів - геміцелюлоз, целюлози, пектинових речовин, крохмалю. При їх вивченні використовувались методи хімії природних сполук з широким залученням фізико-хімічних методів: ІЧ - та УФ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, різновидностей хроматографії.

Для характеристики якості консервованих кормів, отримання

даних по видозмінах компонентів рослинної сировини, використовували класичні методи хімічного та біохімічного аналізу. Збереження поживних речовин кормів та їх біологічну цінність характеризували шляхом кількісного визначення амінокислот, білків, вуглеводів, ліпідів, вітамінів, активності ферментних систем сировини і перетравлюваності основних компонентів.

Для визначення функціональних властивостей виділених біополімерів використовували лабораторне обладнання для дифузії іонів амонію через мембрани, сорбції та десорбції аміаку окремими біополімерами; активності води / a_w / - за допомогою індикатору вологості - RAN 27 /Швейцарія/.

Результати дослідів обробляли методами математичної статистики.

Третій розділ присвячений виділенню, фракціонуванню та вивченню структури полісахаридів геміцелюлоз /ГМЦ/ глюкуроноксиланів, арабіноглюкуроноксиланів /арабіногалактанів, целюлози, пектинових речовин, не вивчених видів кормової рослинної сировини, які є основою її хімічного складу. Їх характеристика у процесі консервування дає можливість провести аналогію з іншими видами рослинної сировини. Розглянуть модель корму на рівні будови клітинних стінок, первинної структури окремих біополімерів та пояснені процеси, що протікають з точки зору біотехнології.

Глюкуроноксилани. Основним полісахаридом деяких кормових трав /сиди, горох зимуючий/, відходів сільського господарства /виноградна лоза/ є глюкуроноксилани. Вони легко фракціонуються шляхом осадження їх через мідний комплекс. Однорідність одержаних препаратів доведена шляхом додаткового поділу на сефадексах $G-75$, $G-100$. Виявлена величина їх питомого оптичного обернення, наявність смуг поглинання у ІЧ-спектрах $\lambda = 896 \text{ см}^{-1}$, які указують на β -зв'язки між залишками моноз головного ланцюга. Методами гідролізу, метилювання, періодатного окислення, розкладу за Смітом доведено, що головний ланцюг глюкуроноксилану складається з залишків β -D-ксилопіраноз, з'єднаний по місцю І — 4. До головного ланцюга полімеру приєднані залишки глюкуронової або 4-0-метилглюкуронової кислоти по місцю І — 2. Ступінь розгалуження біополімера залежить від типу сировини. Таку ж структуру мають ксилани бобових трав - люцерни, еспарцету, гороху зимуючого.

Арабіноглюкуронооксилани. Виявлена будова ксиланів, які належать до групи арабіноглюкуронооксиланів. Ці полісахариди містяться переважно у злакових травах, оболонках зерна злаків, стеблах кукурудзи. Вони відрізняються між собою ступенем розгалуження полімерного ланцюга. Виділені арабіноглюкуронооксилани з кукурудзяних стержнів та стеблів. Аналіз гідролізатів метильованих полісахаридів показав, що співвідношення між 2, 3, 4-триметил ксилозою, 2, 3-диометилксілозою та 2-0-метилксілозою різні і залежать від виду сировини, особливостей її анатомічних та морфологічних частин. Серед продуктів гідролізу метильованого арабіноглюкуронооксилану знайдено лише 2, 3, 5-три-0-метиларабінозу, що вказує на її присутність у кінцевих бічних відгалуженнях.

Арабіногалактан. У водному екстракті листя та стеблів катрану, у листі борщовина Сосновського знайдений арабіногалактан $[\alpha]_D^{20}$ від -5° до -15° . Полісахариди складаються тільки з залишків арабінози та галактози в співвідношенні 1:2,1 - 2,4.

Пектинові речовини. Пектинові речовини /ПР/ виділяли із знежиреної сировини /сіди, борщовина Сосновського, катрану, стебел гороху, виноградної лози/, розділених перед цим на анатомічні - кору, серцевину. У препаратах визначали вміст полісахариду, його поліуронідну складову, молекулярну масу, ступінь етерифікації. Додаткове субфракціонування ПР на ДЕАЕ - целюлозі дозволило одержати ряд фракцій нейтрального та кислого характеру. Моносахаридний склад нейтральних фракцій представлений галактозою та арабінозою, а у деяких присутня и ксилоза.

Целюлоза. Після відділення водо-та лужнорозчинних полісахаридів був отриманий глюкан-целюлоза, який складається з залишків D -глюкози. Рентгеноструктурний аналіз показав, високе значення індексу кристалічності полімеру. Дані алкоголізу, ІЧ-спектроскопії вказують на його целюлозну природу.

Полісахариди з виявленою структурою були далі використані для вивчення тонких змін в будові.

У четвертому розділі "Біотехнологічні основи зберігання рослинної сировини розглянуто основні зміни компонентів в рослинної сировини - моно- та дисахаридів,

крохмалю та його фракцій, целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин, лігновуглеводного комплексу, білків, що відрізняються розчинністю у різних розчинниках, ферментів. Подане обґрунтування використання аміаковмісних сполук у відмінних технологіях в залежності від хімічного складу сировини і можливих перетворень її компонентів.

У розділі "Перетворення моно- та дисахаридів" дається аналіз процесів, що протікають при взаємодії їх з аміаком. Показано, що моно- та дисахариди утворюють ряд сполук, характер яких залежить від умов середовища. Вивчені процеси, зв'язані з епімеризацією альдоз, утворенням гетероциклічних сполук типу імідазолів. Процес ізомеризації глюкози протікає у водних розчинах аміаку $\rho(NH_4OH) = 200$ г/кг або у присутності карбонатів та гідрокарбонатів амонію при температурі від 23 до 30 °С. Обробка аміаком моносахаридів - D -ксилози, D -манози, -галактози у аналогічних умовах виявила, що D -ксилоза епімерів не дає, а вміст кетоформ з D -манози та D -галактози становить відповідно 2,4 та 4,0 %. Мальтоза в цих умовах дає 6,2 % фруктози. Ізомеризуюча дія карбонату амонію на глюкозу така ж, як і у аміаку. Вміст фруктози у зразках глюкози, оброблених $(NH_4)_2CO_3$ та NH_4HCO_3 , становить відповідно 2,64 та 5,32 %. Короткочасна обробка моноз водними розчинами аміаку привела до утворення їх епімерів і при цьому гетероциклічні сполуки були відсутні. Зі збільшенням часу контакту, температури вміст їх зростає. Аналіз продуктів взаємодії глюкози з аміаквмісними сполуками при температурах 100 °С та вище виявив наявність метилімідазолу. Якщо карбамід використовували як джерело аміаку / \pm °С -133 °С/, то утворюється гідроксиметилімідазол. Показано, що ксилоза перетворюється у гетероциклічні сполуки, відмінні за властивостями від сполук, утворених з глюкози. Крім гетероциклічних сполук знайдено ряд амінокислот, склад та вміст яких залежить від природи вуглеводу, так і від температури реакції, концентрації реагуючих речовин. Серед амінокислот переважає аланін, у менших кількостях знайдені гліцин, аспарагінова та глютамінова кислоти, аргінін, тирозин.

У розділі "Зміни крохмалю" приводиться оцінка ступеня пошкодження крохмальних зерен аміаком та ВАС, змін молекулярних мас крохмалів та результатів гідролізованості їх аміаолітичними фер-

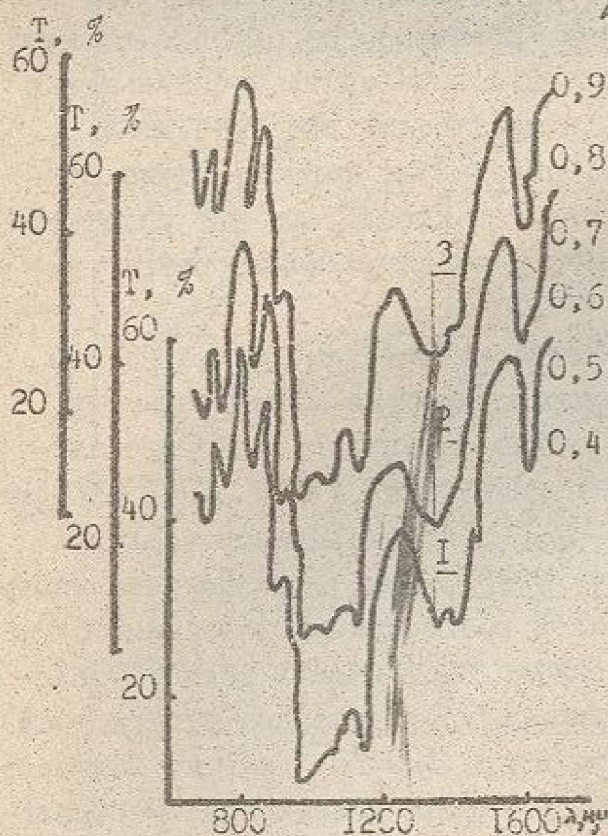
ментами. Дія аміаку та ВАС на крохмаль при температурах 18-20 °С протягом 30-60 діб призводила до збільшення ступеня пошкодження крохмальних зерен з 2,1 % у вихідному крохмалі до 5,5 % у обробленому 60 діб та зменшенню молекулярних мас з 34800 до 57600 дальтон відповідно. Підвищення температури привело до більш глибоких змін у структурі полімеру /мал. 1/.

У розділі "Дія аміака на целюлозу" приведена оцінка здатності целюлоз, виділених з пшеничної соломи, люцерни, окопника, стебел кукурудзи, зв'язувати аміак. Завдяки розгалуженій поверхні целюлози, наявності на її поверхні кислотних груп, з нею зв'язується від 0,2 до 0,5 % азоту аміаку. Зв'язок аміаку з целюлозою не міцний і може бути розірваним під час вакуумного сушіння. Рентгеноструктурні дослідження показали, що обробка целюлози аміаком призводить до утворення нової модифікації целюлози. За даними ІЧ-спектроскопії, алкоголізу, розрахункових індексів кристалічності, ступінь упорядкування целюлозних волокон знижується, що підтверджується збільшенням вмісту легкогідролізуємих фракцій полісахаридів та ферментного доступу.

У розділі "Зміни геміцелюлоз" показано, що середовище, обумовлене присутністю аміаку, призводить до руйнування полісахаридів. Про глибину руйнування макромолекул ксиланів робили висновок по кількості утворених низькомолекулярних сполук, розчинених у етанолі. Біля 50 % низькомолекулярних продуктів розкладу становлять моносахариди, друга частина - складається з суміші різних сполук.

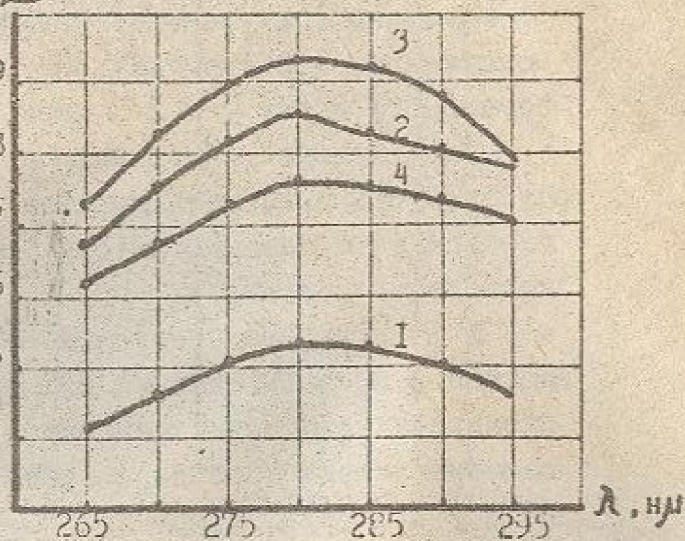
Незважаючи на деструкцію макромолекул ксиланів, молекулярна маса обробленого полісахариду, визначена за характеристичною в'язкістю розчинів, виявилася більшою, ніж у незобробленого: 13500 та 9400 відповідно. Можливо, отримані дані відображають у більшій мірі конформаційні зміни, ніж руйнування макромолекул арабіноглюкуроноксилану. Геміцелюлози у нативному стані ацетилювані. При дії аміаку, карбонату амонію, ВАС іде відщеплення ацетильних груп з одночасним зв'язуванням їх іонами амонію, з утворенням ацетату амонію. Методом ІЧ-спектроскопії доведено руйнування складноефірних зв'язків між гідроксильними групами арабіноглюкуроноксилану та ецтовою кислотою. Кількість азоту,

D



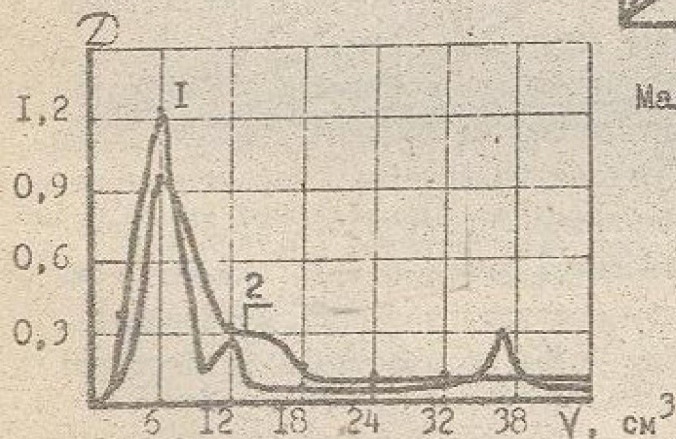
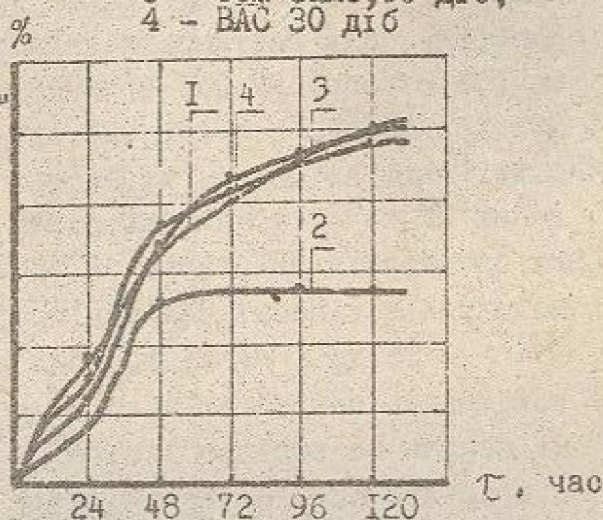
Мал. 1 ІЧ-спектри крохмалю:

- 1 - початкового;
- 2 - обробленого NH_3 30 діб;
- 3 - те ж саме, 60 діб



Мал. 2 УФ-спектри ВУК соломки:

- 1 - початковий;
- 2 - оброблений NH_3 30 діб;
- 3 - те ж саме, 90 діб;
- 4 - ВАС 30 діб



Мал. 3 Вихідні криві гелі-фільтрації на сефадексі G-75 зєгна:

- 1 - початковий;
- 2 - оброблений NH_3

Мал. 4 Ферментативна гідролізуємість пектинових речовин Пектавамо-рином П10х

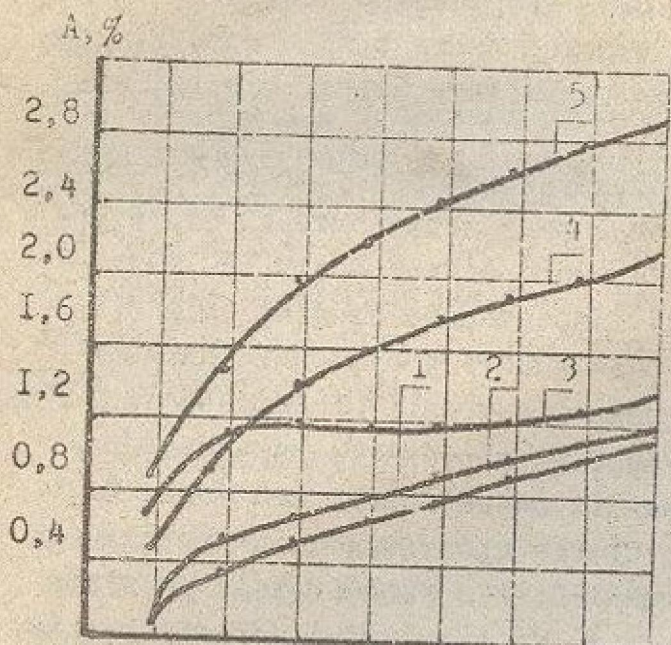
- 1 - початковий
- 2 - оброблений NH_3 при 20 °C;
- 3 - те ж саме, ВАС;
- 4 - ВАС при 100 °C

зв'язаного ксиланами, залежить від їх хімічного складу та, перш за все, від г. юкуронової кислоти. Виявлено, що обробка глікуроноксиланів, арабіноглікуроноксиланів призводить до збільшення загального азоту у 2,2-3 рази, в залежності від умов досліду.

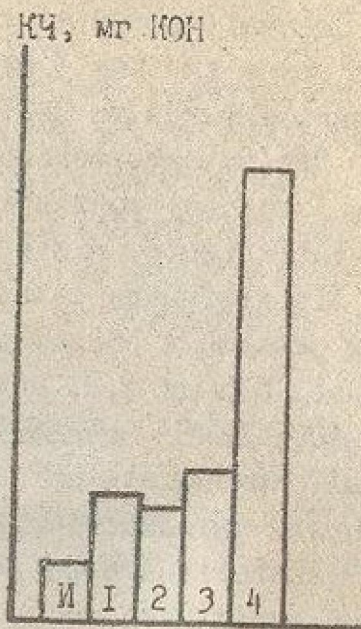
Дослідження впливу аміачної обробки на ферментативну гідролізуємість арабіноглікуроноксилану показало, що тут спостерігається та ж закономірність, що і у випадку інших, раніше використаних полімерів.

У розділі "Перетворення пектинових речовин" показано, що взаємодія ПР з аміаком та ВАС супроводжується накопиченням у препаратах азотистих речовин - вміст загального азоту у полісахариді після обробки аміаком підвищується в 9,4 рази, ВАС при 20°C у 2,3 рази, а при 100 °C - 1,5 рази. За даними аналізу, природа хімічно зв'язаного азоту у ПР різна. Одна частина азоту зв'язана у вигляді амонійних солей полігалактуронової кислоти, друга - у вигляді її амідів. Характер протікаючих реакцій залежить від умов: при кімнатній температурі переважно утворюються амонійні солі пектинових кислот, а при 100 °C - амідів. Показано, що при обробці ПР ВАС тільки 1,1 % карбоксильних груп нейтралізуються аміаком, в той час як 4,23 % карбоксилів зв'язані у вигляді амідів. Подана характеристика одержаних препаратів амідованих ПР та їх амонійних солей. У процесі консервування виділених препаратів ПР з аміаком, ВАС не відбувається зменшення їх молекулярної маси. Вихідні графіки гел'фільтрації на сефадексі G - 75 до і після обробки ідентичні, а їх форма вказує на однорідність полісахариду по молекулярній масі. Дія ВАС та аміаку на пектин не виявляє істотного впливу на зміну ферментативної гідролізуємість пектавамоорином /мал. 4/.

У розділі "Зміни лігно-вуглеводного комплексу /ЛВК/ розглянуто вплив обробки аміаком та ВАС на розчинність ЛВК. Комплекси, одержані з пшеничної соломи та люцерни, характеризуються підвищеним вмістом азоту. Електронні спектри цих зразків та ЛВК необробленої сировини ідентичні /мал. 2/. Збільшення тривалості обробки, підвищення температури взаємодії призводять до збільшення кількості азоту у ЛВК та зростання їх оптичної густини.

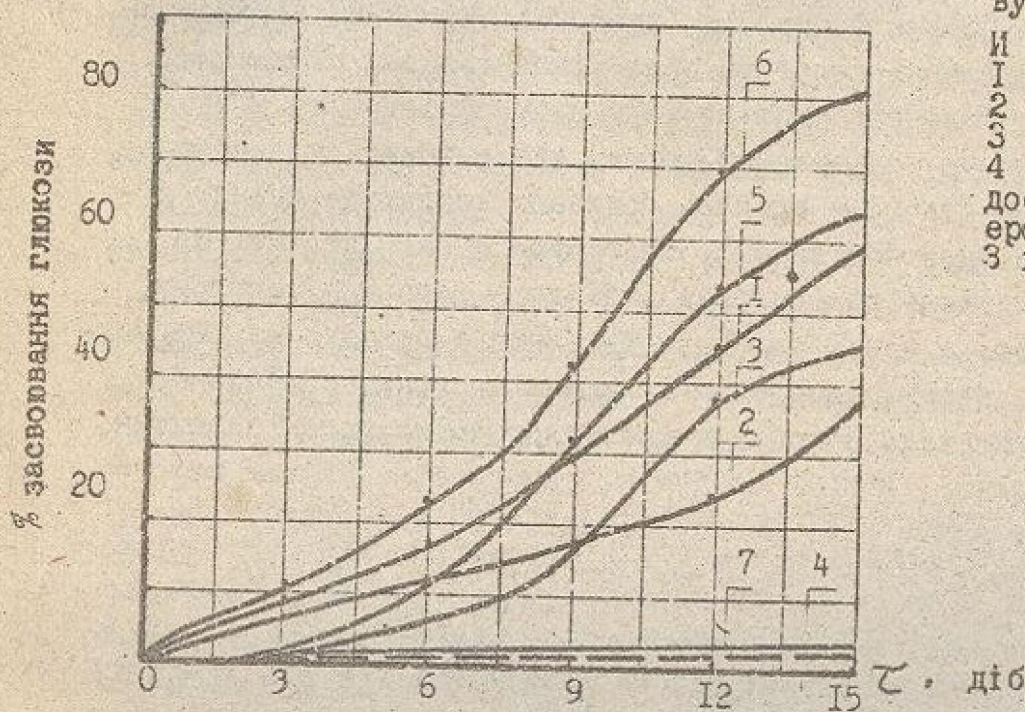


Мал. 5 Ізотерми зв'язування N_2 :
 1 - клейковина; 2 - целюлоза;
 3 - арабіноглюкуронооксидан;
 4 - крохмаль; 5 - лектин



Зразки ліпідів
 Мал. 6 Змінення кислотних чисел /КЧ/ ліпідів пшениці при консервуванні ВАС:

И - початкове;
 1 - 1% ВАС;
 2 - 3% ВАС;
 3 - 3% ВАС;
 4 - 1% ВАС;
 дослід 1 і 2 в анаеробних умовах;
 3 і 4 - в аеробних



Мал. 7 Вплив концентрації та характеру амонійної солі на перетворення глюкози бактеріальним екстрактом силосу:

1 - контроль;
 2 - 5,32% $НРО_4^-$; 3 - 5,1% $НСО_3^-$;
 4 - 0,2% SO_4 ; 5 - 0,3% $Н_4ОН^+$;
 6 - 1,7% $НСО_3^-$; 7 - 0,6% $Н_4ОН^+$

У розділі "Динаміка змін білкових речовин зерна /клійковини пшениці, зерна кукурудзи, солеросчинних білків гороху, кормової трави люцери / наводяться результати оцінки білків, оброблених аміаком та ВАС.

Для характеристики змін білкових речовин у процесі зберігання вологої рослинної сировини використані методи структурної хімії білків. Кількість зв'язаного білком азоту ВАС залежало від хімічного складу білку. Характерною ознакою змін білкових речовин є збільшення їх розчинності у буферних розчинах з рН від 5,5 до 8,2. Методами гель-фільтрації на сефадексах G-75, G-100, DEAE-целюлози показано, що обробка ізольованих білків ВАС призводить до зменшення їх молекулярних мас /мал. 3/, при цьому амінокислотний склад білків практично не змінюється.

Аналогічна обробка виділених білків люцери веде до підвищення загального азоту на II-IV %. На відміну від білків зерна розчинність білків люцери зменшується, але при цьому іде перерозподіл форм білкових речовин, що позитивно впливає на їх гідролізуємість пепсином /мал. 4/.

У розділі "Зміни ферментів рослинної сировини" відзначається, що при вирішенні проблеми збереження вологих рослинних кормів визначна роль відводиться ферментам сировини та мікроорганізмів. У зразках зерна, які вивчаються, визначали активність α - та β -амілаз, протéаз, кислих та лужних ліпаз. Паралельно, для порівняння, проводили оцінку дії цих же ферментів на виділені полісахариди, білкові речовини, очищену соняшникову олію, а також на білки тваринного походження. Ферментативними препаратами, здобутими із зразків зерна, обробленого різними консервантами, обробляли крохмаль, амілазу, амілопектин, кліюковину, казеїн, бичачий альбумін, гемоглобін. На тих же субстратах вивчали вплив різних консервантів на активність індивідуальних ферментів - α та β -амілаз /Merk/, пепсину, трипсину.

Визчено вплив аміаку та ВАС на активність α - та β -амілаз, пепсину. Отримано дані залежності швидкості реакції від концентрації іонів амонію. Показано, що аміак та ВАС викликають неконкурентне інгібування амілаз зерна пшениці. Для пепсину

та трипсину їх присутність викликає безконкурентне інгібірування.

Виходячи з виявлених закономірностей зміни активності гідролітичних ферментів, визначені параметри консервування вологого зерна пшениці. Показано, що швидкість ферментолізу залежить від концентрації ВАС /або аміаку/. При концентрації ВАС 10-20 мг/см³, що відповідає 1-2 % ВАС, активність пепсину підвищується у 1,5-2,5 рази, з подальшим збільшенням концентрації ВАС його активність падає.

У п'ятому розділі "Фізико-хімічні основи зберігання вологої рослинної сировини аміаком та ВАС" викладені результати дослідження механізму зв'язку аміаку компонентами сировини та міцність цього зв'язку. Досліджені процеси дифузії іонів амонію крізь мембрани.

Збагачення рослинної сировини кормовим азотом передбачає утворення хімічних зв'язків між іонами та окремими компонентами клітини та її клітинного вмісту. Для пояснення зв'язування іонів амонію рослинною сировиною визначений механізм проникання їх у клітину, здатність окремих біополімерів /целюлози, геміцелоз, пектинових речовин, крохмалю, білкових речовин/ зв'язувати аміак. Після аналізу отриманих даних зроблений висновок - серед біополімерів, які входять до складу рослинної сировини, полегшують процес дифузії іонів амонію, створюючи градієнт концентрації крізь мембрану у такій послідовності - пектин - клейковина - целюлоза - арабіноглюкуроноксилян - крохмаль. Це дозволило змодельювати процес зв'язування аміаку /іонів амонію/ рослинною сировиною, що відрізняється хімічним складом.

Сорбція та десорбція аміаку біополімерами. Консервувачий ефект аміакамісних сплук визначається кількістю адсорбованого сировинного аміаку, а це залежить від хімічного складу сировини. Ізотерми сорбції та десорбції аміаку ізольованими біополімерами знімали на стандартній вакуум-сорбційній установці. По здатності зв'язувати аміак виділеними біополімерами виявлений ряд активностей: пектинові речовини - крохмаль - арабіноглюкуроноксилян - целюлоза - клейковина /мал. 5/. Кількість зв'язаного аміаку біополімерами залежить від наявності кислот-

V014115

C. B. 17115

ОДАХТ
Бібліотека

них угруповань в їх складі. У пектині - це неетерифіковані карбоксильні групи полігалактуронової кислоти. Високий ступінь зв'язування аміаку крохмалем пояснюється наявністю у його складі залишків фосфорної кислоти, вміст якої становить від 0,05 до 0,1 %. Кількість зв'язаного азоту арабіноглюкуроноксианом залежить від вмісту глюкуронової кислоти у макромолекулі полісахариду. Частка глюкуронової кислоти становить від 5 до 15 % маси полімеру. Целюлоза та клейковина зерна пшениці за здатністю зв'язувати аміак незначно відрізняються між собою. Як целюлоза, так і клейковина мають порівняно постійний склад. Відмінності полагать у тому, що целюлоза складається з нейтральних полісахаридів, а клейковина з амінокислот, які мають кислотно-основні властивості. Однак, ступінь амідування глютамінової кислоти робить клейковину недостатньо сприйнятливою до іонів амонію. Таким чином, як і у випадку з дифузією іонів амонію крізь мембрану, величина зв'язування газоподібного аміаку окремими біополімерами залежить від хімічного складу і, перш за все, від наявності в біополімерах кислотних угруповань.

Вплив солей амонію на зміну активності води рослинної сировини. Зерно, оброблене аміаком, ВАС, карбамідом у більшій мірі володіє гідратаційними властивостями. Модельні дослідження виявили, що підвищена водопоглинальна здатність зерна, яке пройшло обробку аміаковмісними сполуками, визначається зміною гідрофільності його компонентів. Підвищена здатність поглинати воду у зерна, обробленого солями амонію, залежить як від природи самої солі, так і від характеру змін властивостей компонентів зерна при їх впливі. При консервуванні вологого зерна гідратація та зв'язування води є частиною процесу розчинення. У зв'язку з тим, що вода безпосередньо приймає участь у гідратаційних процесах, від її стану залежить як швидкість ферментативних реакцій, так і, відповідно, збереження корму.

Встановлена залежність впливу природи амонійної солі на зміни зерна та окремих речовин, які входять до його складу. У ряді понижувчої дії ненасичених розчинів солей амонію визначена послідовність - NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{HCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Знайдені закономірності впливу природи полімеру на зміну активності води. Водорозчинні полісахариди - арабіноглюкуроноксиан,

крохмаль підвищують A_w . На прикладі двох ксиланів - арабіно-галактуронохсилану суданки та арабінохсилану борошна нинішню показаний вплив природи полісахариду на водотримувальну здатність ВАС, у концентраціях, що рекомендуються для консервування та збагачення азотом кормів, сприяє підвищенню водотримувальної здатності зерна.

У постому розділі "Біотехнологія зберігання вологої рослинної сировини" наведені результати розробки та апробації нових технологій, які спрямовані на зберігання та підвищення якості вологих рослинних кормів. Суть технології полягає в тому, що аміак, як складова частина ВАС, в залежності від умов - вологості, рН, буферної ємності сировини, виступає як консервант, який володіє фунгіцидною та фунгістатичною дією; з другого боку, аміак, взаємодіючи з компонентами сировини, збагачує її амонійним азотом. У основі хімічного консервування використані відомі процеси силосування вологих кормів за схемою:

Волога кормова сировина /фуражне зерно $W = 20-30 \%$,
силос $W = 65-75 \%$, буряковий жом $W = 80-92 \%$ /

↓
транспортування

укладання ————— дозування ————— подрібнення ————— ВАС

↓
ущільнення

↓
герметизація

↓
зберігання

↓
консервованій корм

Передбачено внесення ВАС на стадії укладання сировини в залежності від виду сировини, яка консервується /зерно, подрібнена маса кукурудзи, буряковий жом/, ступеня її зволоження, величини рН, буферної ємності. Герметизація сировини, яка консервується, потрібна не тільки для нормального розвитку молоч-

нокислого бродіння, а і для виключення можливості втрат продуктів розкладу ВАС. При цьому має місце більш повне зв'язування азотистих сполук компонентами кормів. Після зберігання, за рахунок хімічних та біологічних перетворень, для корму характерний приємний запах збагаченого азотом силосу, хороша його їстівність та повна відсутність сторонніх смакових відчуттів.

Технологія зберігання вологого зерна. Виявлена можливість за допомогою ВАС, охороняти вологе зерно від псування, а у деяких випадках підвищити його кормову цінність. Розроблені наукові основи зберігання вологого зерна ВАС. Так як при зберіганні консервованого корму протікають зміни його компонентів, перш за все, під дією ферментів, наведений комплекс досліджень, направлений на вивчення їх активності. Із усіх ферментних систем, які відповідають процесам перетворення компонентів сировини, найбільше значення мають гідролази. Гідролітичне розщеплення жирів у найбільшій мірі відображає активність протікаючих процесів. Наведена оцінка перетворень ліпідів у процесі зберігання вологого зерна пшениці, обробленої ВАС. Методами тонкошарової та газорідинної хроматографії дана кількісна характеристика ліпідного комплексу зерна. Вивчення групового та фракційного складу ліпідів показало, що проходить перерозподіл фракцій нейтральних ліпідів і значне зменшення полярних гліко- та фосфоліпідів. У процесі зберігання обробленого ВАС вологого зерна іде збільшення частки вільних жирних кислот. Однак, у анаеробних умовах, у присутності 3 % ВАС, законсервоване вологе зерно практично не відрізнялося від сухого, свіжозібраного зерна /мал. 6/.

Показано, що аміачна обробка зерна пшениці призводить до незворотних змін ДНК, яка міститься у зародку, і є одним з факторів, які впливають на зміну його біологічних властивостей. Перетворення ДНК – один із процесів, які йдуть під час консервування зерна аміаком та ВАС.

Технологія зберігання кукурудзяного силосу. Зелена маса кукурудзи є ідеальним середовищем для розвитку мікроорганізмів. Так як запобігти протіканню процесів розкладу поживних речовин в умовах багатотонажного сільськогосподарського виробництва неможливо, сполучення процесу силосування з можливістю керівництва окремими стадіями цього процесу дозволяють хімічні консерванти, у

тому числі ВАС. Їх дія виявляється на селекції мікроорганізмів, які обсімвають сировину, плазмолізі та на забезпеченні поживними речовинами молочнокислих бактерій та у зменшенні втрат легкозасвоюваних вуглеводів через швидке утворення анаеробних умов.

Консервуюча дія аміаку, ВАС та інших амонійних солей має короточасний характер у силу високої реакційної здатності аміаку. На відміну від інших консервуючих засобів, дія яких виявляється у рідкому середовищі, аміак може проходити у клітину у рідкому та газоподібному стані, що підвищує його доступність до усіх компонентів сировини. Функція аміаку, ВАС у процесі консервування полягає у наступному: на першому етапі обробки аміак, стикаючись з поверхнею сировини, підвищує величину рН, при цьому порушується нормальне функціонування клітини сировини та мікроорганізмів. Так як аміак у водному середовищі має іонну будову, то він викликає зміни у рівновазі функціонування живих клітин. Катиони NH_4^+ та аніони HCO_3^- зв'язуються з білками цитоплазматичних мембран, порушують нормальне перебігання процесів. За визначених умов утворюються комплекси аміак-біополімери, які призводять до гибелі клітин рослин та мікроорганізмів. На другій стадії проходять осмотично-дифузійні процеси проникнення іонів амонію у клітину та вихід з неї низькомолекулярних речовин у вигляді клітинного соку. Іони амонію та гідроксиду викликають плазмоліз клітини, що позначається на соковіддачі. Глибина процесів, які відбуваються, залежить від масової частки ВАС /аміаку/. Аміак /іони амонію/ зв'язуються з компонентами сировини та переходять у неактивні форми і його консервуюча дія закінчується. Збереження поживних речовин сировини у цих умовах може бути досягнутим лише при створенні асептичних умов, що практично неможливо виконати в умовах сільськогосподарського виробництва. В присутності аміаку /ВАС/ уповільнюється дихання та відмирання деяких видів мікроорганізмів, внаслідок зміни умов, зменшення вмісту кисню за рахунок розкладу ВАС та створення сприятливих умов для розвитку молочнокислих бактерій і зниження рН. У присутності ВАС самовільна ферментація стає керованою та контрольованою. ВАС одночасно є джерелом азотного харчування для мікрофлори кукурудзяного силосу. З солей амонію позитивну дію на метаболізм глюкози мають

HPO_4^{-2} та HCO_3^- . Гідрокарбонат амонію при концентрації $\rho[(\text{NH}_4)\text{HCO}_3] = 17$ г/кг, дифосфат амонію $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HCO}_3] = 40$ г/кг, гідрат амонію $\rho[\text{NH}_4\text{OH}] = 5$ г/кг стимулює засвоєння глюкози бактеріальною мікрофлорою кукурудзяного силосу /мал. 7/. Ці ж солі у більших концентраціях гальмують метаболізм глюкози. Виявлений вплив різних амонійних солей на активність ферментних систем кукурудзяного силосу, які відповідають за метаболізм вуглеводів /моно- та дисахаридів, крохмалю, целюлози, пектинових речовин, геміцелюлоз/. Проведені дослідження дозволили визначити склад та масову частку солей амонію у комплексному консерванті. На 1 т кукурудзяного силосу рекомендовано вносити 10 кг BaCl_2 , 2 кг $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та 3 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Технологія зберігання бурякового жому. Втрати поживних речовин бурякового жому при самовільному заквашуванні досягають 60 %. Ці втрати переважно зумовлені високою вологістю /92-93 %/ сировини та низьким вмістом поживних речовин, потрібних для швидкого розвитку молочнокислих бактерій. Для оцінки біохімічних процесів, які відбуваються при силосуванні бурякового жому, був проведений аналіз хімічного складу кислого та свіжого бурякового жому. Виявлено, що основні відмінності спостерігалися у вуглеводному складі. Особливо істотні відмінності спостерігалися у вмісті пектинових речовин - у свіжому 40 %, у кислому - 15 %. Фракціонування полісахаридів геміцелюлоз кислого та свіжого жому показало відмінності у якісному моносахаридному складі виділених полімерів і в кількісному вмісті. Підвищена частка целюлози та зміни моносахаридного складу геміцелюлоз підтверджують високу активність системи ферментів бурякового жому, пов'язану з розкладом легкозасвоєраних поживних речовин та перетворення продуктів розкладу в органічні кислоти та інші низькомолекулярні речовини.

Целюлоза кислого бурякового жому характеризується високим вмістом аморфної фракції та високим ступенем доступності для ферментів, що підтверджується методами алкоголізу, ІЧ-спектроскопії, ферментного гідролізу.

Додавання 1-2 % BaCl_2 до свіжого бурякового жому веде до посилення усіх біохімічних та мікробіологічних процесів, які приводять до утворення великої кількості органічних кислот та високого значення /4,6-4,8/ рН, що вказує на утворення амонійних солей цих

кислот та деетерифікованих пектинових речовин. У зв'язку з витрачанням ВАС на утворення амонійних солей, використані дози виявляються недостатніми для досягнення консервуючого ефекту. При підвищенні концентрації ВАС у жемі втрати сухих речовин зникаються до 4,3 %, однак, вони утворюють високі та стійкі значення рН /більш за 7/, що неприпустимо.

Показана можливість досягнення консервуючого ефекту ВАС у присутності інших консервантів: піросульфїту натрію та окисненого лігніну.

Нейтралізація бурякового жому. Забезпечення збереження поживних речовин свіжого бурякового жому за рахунок використання ВАС обмежено зоотехнічними нормами споживання тваринами небілкового синтетичного азоту, тому виникла потреба у розробці технології розкислення бурякового жому ВАС. Дослідження виявили, що жом складається з комплексу низькомолекулярних речовин та біополімерів, які виявляють кислотний характер і здатні зв'язувати різні катіони, у тому числі і амонію. Так як до складу жому входять відмінні за природою та реакційною здатністю кислотні угруповання, то був проведений комплекс дослідів по визначенні впливу характеру компонентів жому на збагачення його азотом ВАС. Показано, що кількість ВАС, яка потрібна для нейтралізації надмірної кислотності, залежить від іонообмінної ємності жому. Під час реакції нейтралізації паралельно проходить омилювання зв'язаної оцтової кислоти та деетерифікація пектинових речовин. При цьому кількість ацетильних груп зростала від 3,75 % до 20 %. Практично у 2 рази зменшилась кількість метоксильованих карбоксильних груп у пектині, а вміст зв'язаного азоту зріс до 1 %. За вмістом сирого протеїну нейтралізований кислий жом близький до високобілкових кормів.

Розрахунки та лабораторні досліді показали, що якщо всі карбоксильні групи, які входять до складу свіжого бурякового жому, вступають у взаємодію з іонами амонію, то це приведе до збільшення вмісту азоту у сировині до 6,5 %. Внесок різних компонентів жому у зв'язування іонів амонію неоднаковий і головна роль належить пектину. З урахуванням реакційної здатності окремих компонентів 100 г /а.с.с./ свіжого жому може зв'язати 1,74 г азоту, що еквівалентне 10,1 г ВАС. В перерахуванні на вологий жом

/ W = 89 %/ 100 г його може зв'язувати 0.18 г азоту або 1.1 г ВАС.

У розділі "Економічна ефективність використання ВАС для зберігання та збагачення азотом вологої рослинної сировини" наводяться результати оцінки виробничих випробувань за методикою, розробленою співробітниками інституту біоорганічної хімії та нафтохімії АН України, яка є складовою частиною "Методичних вказівок по проведенню дослідно-виробничої перевірки технології заготівлі та згодовування сільськогосподарським тваринам кормів з використанням вуглеамонійних солей" затверджених ВВНО "Совзахімія" /13.01.86 р./ Академією наук України /03.01.86 р./.

У основі методики лежить співзіставлення додаткового прибутку, отриманого від реалізації тваринницької продукції, з додатковими витратами на її виробництво.

При використанні кукурудзяного силосу, обробленого ВАС, виявлено підвищення приросту живої маси та удоїв молока на 6-12 % при одночасному зниженні собівартості на 4-10 %. Дослідження жому показали, що продуктивність тварин підвищується на 7-14 % при зниженні собівартості тваринницької продукції на 5-10 %. Використання ВАС для обробки вологого зерна дало стабільне підвищення продукції в межах 8-10 %.

Середня економічна ефективність одного карбованця додаткових затрат - 4,5 крб., а додатковий приріст живої маси, зв'язаний з використанням 1 т ВАС, складав 430 кг. За період з 1986 по 1990 р було оброблено ВАС 4130390 т силосу, 239700 т зерна, 83340 т бурякового жому.

У розділі "Ветеринарно-токсикологічна оцінка ВАС та кормів, оброблених ВАС" наведені результати, отримані ВДНКІ ветпрепаратів, Молд. НДІ тваринництва та ветеринарії, Української СГА. Гігієнічні дослідження м'яса та молока, одержаного від тварин, у раціоні яких був присутній корм з ВАС, проводили у КНДДП. Проведені дослідження підтвердили нешкідливість м'яса та молока, високу харчову та біологічну цінність, що стало основою для дозволу використання їх у харчуванні населення.

У цьому розділі "Вплив аміаквісних сполук на рослинну сировину при підвищених температурах" наведені результати розробки та апробації нових методів та технологій, зв'язаних з використанням аміновмісних речовин. Для підвищення поживної цінності во-

логих та грубих кормів, покращення їх перетравлюваності та засвоюваності у практиці кормовиробництва, використовують карбамід. Він використовується для збагачення азотом кукурудзяного силосу, бурякового жому, його вводять до складу екструдованого карбамідного концентрату та інше. В усіх цих технологіях карбамід приймає участь у хімічних та біохімічних процесах, але по різному /табл. 7.1/.

Таблиця 7.1

Основні напрями перетворення карбаміду у
кормовиробництві

Умови перетворення			Утворені продукти
t, °C	pH	інші	
20-40	5-6	уреаза-переамінування	амінокислоти
до 65	6-7	уреаза	аміак, діоксид вуглецю
до 40	< 6	неорганічні кислоти	адукти $ H_2N-CO-NH_2 \cdot NH $
до 65	< 2	органічні кислоти	уреїди $ R-C(=O)-NH-CO-NH_2 $
		моносахариди	глікозилуреїди - $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{NH-CO-NH}_2 \end{array}$
80	> 6-7		амінскарбонат амонію
133	> 6-7		ціанамід
150	> 8-10		ціанова кислота
		вуглеводи	біурет $ H_2N-CO-NH-CO-NH_2 $
			амінокислоти

Виявлено, що обробка свіжоскошеної зеленої маси люцерни водним розчином карбаміду з витримкою при 40 °C на протязі 3-х годин, карбамід частково метаболізується у амінокислоти. У цих умовах вміст вільних амінокислот збільшується у 1,9-2,9 разів.

Підвищення температури вище 60 °C посилює хімічні реакції вуглеводів з карбамідом з утворенням нових сполук. Нами вивчалося лише два напрями цих перетворень - утворення глікозилуреїдів та утворення амінокислот. У інтервалі температур 60-65 °C карбамід вступає у реакцію з відновлювальними моно- та дисахари-

підвищує загальну поживність кормів. В той же час, в цих умовах клейковина зерна пшениці підвищує свою розчинність у воді, що перешкоджає використанню аміаку для консервування продовольчої пшениці.

5. Встановлена закономірність змінювання ліпідного комплексу вологого зерна, обробленого аміаком, ВАС. Показано, що при проведенні цього процесу в анаеробних умовах при використанні 3 % ВАС вміст ліпідів, їх груповий склад близький до свіжозібраного сухого зерна. Доведено, що втрата зерном здібності до проростання зв'язана з денатураційними змінами у полімерному ланцюзі дезоксінуклеїнових кислот.

6. Здобуті дані про вплив аміаку, ВАС на ферментативну активність окислювально-відновлювальних /каталази, пероксидази/, гідролітичних /аміаз, целюлаз, геміцелюлаз, протеаз, ліпаз/ ферментів вологої рослинної сировини та зерна.

7. Встановлено характер дифузії іонів амонію крізь мембрану в процесі зберігання. Показана залежність впливу природи амонійних солей на змінювання активності води вологого зерна та його компонентів. Визначені закономірності цього впливу.

8. При зберіганні рослинної сировини з аміаком та аміаквмісними речовинами має місце часткове інгібування небажаної мікрофлори та створюються сприятливі умови для розвитку бактерій молочнокислого бродіння. Це приводить до зниження величини рН та створення середовища, яке забезпечує консервування корму, зниження втрат при його зберіганні.

9. Доказано, що підвищення якості кормів при їх амонізації може бути досягнуте за рахунок утворення нових азотовмісних речовин, які доповнюють недолік у кормах жуйних тварин. Встановлено, що такими продуктами виявляються уреїди моносахаридів, одержані при нагріванні кормів, які містять мальтозу, лактозу патоку та продукти їх гідролізу з карбамідом в присутності ортофосфорної та сірчаної кислот. Одержані та ідентифіковані лактозил-, мальтозилуреїди. Встановлено вплив ряду факторів на їх утворення.

10. Розроблена біотехнологія зберігання кормів з використанням аміаку, ВАС та карбаміду. Здійснені виробничі перевірки технології у різних областях України. Одержане заключення про нешкідливість та позитивний вплив ВАС на продуктивність тварин.

11. Внаслідок впровадження розроблених технологій щорічно з 1985 р в господарствах України, Росії та Казахстану для кон-

бамідом показали її високу ефективність.

У розділі "Проблеми охорони навколишнього середовища при зберіганні рослинної сировини з використанням аміаку, ВАС" розроблена технологія нейтралізації обробленої аміаком пшеничної соломи, стеблів кукурудзи, обробки їх фосфорнокислими гідролізатами зерна кукурудзи. При цьому не тільки нейтралізуються аміак та залобігаються його втрати, а і збагачуються азотом оброблені корми.

В И С Н О В К И

1. Розроблені наукові основи зберігання кормової рослинної сировини з використанням аміаку, та аміаквмісних речовин: вуглеамонійних солей, карбаміду. Встановлено, що протікаючий процес зберігання вміщує ряд паралельно протікаючих змін компонентів вологих кормів: моно- та полісахаридів, білків, ліпідів, нуклеїнових кислот, ферментів, утворення нових продуктів.

2. Вперше дана характеристика будови основних компонентів сировини, яка зберігається, в тому числі полісахаридів: різних ксиланів, пектинових речовин, целюлози. Показана їх структурна спільність та різниця, які впливають на технологічні параметри процесу зберігання. Встановлені зміни вуглеводів, ферментів рослинної сировини при зберіганні їх в присутності аміаку і вуглеамонійних солей /ВАС/.

3. Встановлено, що в процесі зберігання вуглеводи зазнають різних перетворень. Так, для моносахаридів рослинної сировини при температурі порядку 20 °С та рН 7 основний напрям - епімерізація та далі, при тривалій дії - створення гетероциклів серед яких переважають імідозоли та їх похідні. При підвищенні температури до 160 °С відбувається утворення ряду амінокислот. Полісахариди рослинної сировини: крохмаль, целюлоза, пектинові речовини, геміцелюлози зв'язують аміак, створюючи амонійні солі полікарбоксільних макромолекул, що приводить до збільшення загального вмісту азоту в кормах. Відбувається руйнування крохмальних зернин, аморфних та кристалічних частин ланцюгів целюлози, розпад лігновуглеводних зв'язків. Порушення надмолекулярної структури сприяє підвищенню ферментативної гідролізуємості сировини. Встановлена можливість прогнозувати зв'язування аміаку рослинною сировиною.

4. Встановлено, що при амонізації йде перерозподіл білкових фракцій. Збільшується вміст водо- та солерозчинних фракцій, що

сервування використовується 10-12 тис. т ВАС, що дозволяло заготовити більше 1 млн. т кормів. За період 1985-1991 рр в кормовиробництві використано 72 тис. т ВАС, що забезпечило одержання економічного ефекту у сумі більше 75 млн. крб. /в цінах 1991 р./.

Основний зміст дисертації опубліковано у таких працях:

1. Безусов А.Т., Татаркина Г.В., Дудкин А.С. Характеристика азотистых веществ некоторых трав, обработанных аммиаксодержащими соединениями //Использование аммиаксодержащих соединений в сельскохозяйственном производстве: Сб. науч. тр. - Киев. - Наукова думка. - 1992. - С. 83-87.
2. Безусов А.Т., Шин И.Н. Влияние солей аммония на изменение водной активности влажного растительного сырья //Тез. докл. юбилейной 50-ой научно-практ. конф. "Научно-технические проблемы развития АПК". - Одесса, 1990. - С. 247.
3. Безусов А.Т., Сторожук В.Н., Хадад Бассам Махмуд. Изменение пектиновых веществ в процессе тепловой стерилизации //Там же. - С. 76.
4. Безусов А.Т., Татаркина Г.В. Исследование процесса диффузии ионов аммиака в зерне пшеницы и кукурузы //Там же. - С. 219.
5. Безусов А.Т., Татаркина Г.В. Исследование процесса сорбции и десорбции аммиака различными биополимерами //Там же. - С.219.
6. Безусов А.Т., Балакирева Б.Н., Хадад Бассам Махмуд. Кинетика дезтерификации пектина щелочным и ферментативным методом //Тез. докл. Всес. конф. "Химические превращения пищевых полимеров". - Светлогорск. - 1991. - С. 84.
7. Сторожук В.Н., Безусов А.Т., Хадад Бассам Махмуд. Математическая оценка степени разрушения пектиновых веществ // Там же. - С. 210.
8. Безусов А.Т., Зверькова А.С., Уткина О.В. Сравнительная характеристика ферментативного гидролиза пектина растворимым и иммобилизованным пектофоептидином ПЮх //Там же. - С. 83.
9. Безусов А.Т., Кулына А.К., Оберемок В.Н. Использование естественных ферментов сырья в консервном производстве //Тез. докл. Республ. науч.-техн. конф. "Разработка и внедрение новых эффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых пищевых продуктов в пищевой и перерабатывающей отрасли". - Киев. - 1991. - С. 128.
10. Сравнительная характеристика химического состава и полисахаридов свежего и кислого свекловичного жома /А.С.Дудкин, А.Т.Безусов, С.А.Озolina. - Киев. - 1989. - 5 с. - Деп., в УкрНИИТИ 04.07.88, № 1733-Ук 88.
11. Безусов А.Т., Заблудняк С.А., Станкевич Г.Н. Использование углеаммонийной соли при гранулировании подсолнечной луш //Тез. докл. Всес. конф. "Корма из отходов АПК. Техника и технология". - Запорожье. - 1988. - С. 23.
12. Татаркина Г.В., Безусов А.Т., Дудкин А.С. Изменение азотистых веществ кормовых трав, обработанных аммиаком //Там же. - С.92.
13. Влияние различных консервантов на активность некоторых ферментных систем влажного зерна пшеницы /А.Т.Безусов, М.С.Дудкин, В.Ф.Селич и др. //Консервирование и обогащение азотом

- продуктов растениеводства аммонийно-карбонатными препаратами: Сб. науч. тр. - Киев: Наукова думка. - 1988. - С. 11-15.
14. Распределение аммонийного азота во влажном растительном сырье при обработке его углеаммонийными солями /М.С.Дудкин, А.Т.Безусов, Н.А.Денисюк и др. //Там же. - С. 8-11.
 15. Безусов А.Т., Каминская Ф.И., Ицковская Л.С. Сравнительная характеристика методов определения пектиновых веществ //Тез. докл. Всес. конф. "Химия пищевых веществ. Свойства и использование биополимеров в пищевых продуктах". - Могилев. - 1990. - С. 165.
 16. Безусов А.Т., Сторожук В.Н., Хадад Бассам Махмуд. Термическая деструкция пектиновых веществ в процессе тепловой обработки //Там же. - С. 193.
 17. Безусов А.Т., Зверькова А.С., Уткина О.В. Изменение пектиновых веществ в процессе тепловой стерилизации /Тез. докл. Всес. науч.-практ. конф. "Ученые и специалисты в решении социально-экономических проблем страны". - Ташкент. - 1990. - С. 181-182.
 18. Безусов А.Т., Зверькова А.С., Палвашова А.И. Пектиновый концентрат //Харчова и переробна промисловість. - 1992. - № 8. - С. 12.
 19. Безусов А.Т., Татаркина Г.В. Исследование сорбции аммиака влажными биополимерами //Тез. докл. науч.-практ. конф. "Социально-экономические и научно-технические проблемы агропромышленного комплекса. - Одесса. - 1989. - С. 234.
 20. Каминская Ф.И., Ицковская Л.С., Безусов А.Т. Исследовать влияние термического воздействия на комплексообразующие свойства пектина //Там же. - С. 87.
 21. Гоцур В.С., Арешидзе И.В., Безусов А.Т. Кинетика ферментативного гидролиза целлюлозы //Пищ. технология. - Краснодар. - 1988. - № 6. - С. 47.
 22. Балакирева Б.Н., Безусов А.Т. Влияние добавок органических веществ на стабилизацию качества жиров //Тез. докл. обл. науч.-практ. конф. "Социально-экономические и научно-технические проблемы агропромышленного комплекса". - Одесса. - 1989. - С. 82.
 23. Химические особенности процесса консервирования кукурузного силоса /М.С.Дудкин, А.Т.Безусов, Т.А.Качан //Развитие производства аммонийно-карбонатных соединений и их использование в сельском хозяйстве": Сб. науч. тр. - Киев: Наукова думка. - 1986. - С. 91-93.
 24. Изменение белкового состава и липидного комплекса обработанного УАС влажного зерна /М.С.Дудкин, А.Т.Безусов, С.П.Липовецкая и др. //Там же. - С. 24-28.
 25. Химические основы консервирования влажного зерна углеаммонийными солями /М.С.Дудкин, А.Т.Безусов //Использование углеаммонийных солей в животноводстве: Сб. науч. тр. - Киев: Наукова думка. - 1985. - С. 11-17.
 26. Дудкин М.С., Науменко В.И., Безусов А.Т. Строение ксиланов сиду //Тез. докл. 3-й Всес. конф. "Химия, биохимия и использование гемицеллюлоз". - Рига. - 1985. - С. 19-20.

27. Дудкин М.С., Науменко В.И., Безусов А.Т. Состав азотистых веществ проростки и гранулированной травяной муки //Химия в сельском хозяйстве. - 1983.- № 2. - С. 37-38.
28. Дудкин М.С., Науменко В.И., Безусов А.Т. Химический состав сиды //Растительные ресурсы - 1993. - № 4. - С. 529-532.
29. Дудкин М.С., Науменко В.И., Безусов А.Т. Строение полисахаридов травы сиды //Химия древесины - 1985.- № 6.- С. 35-40.
30. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Качан Т.А. Изменение крахмала в процессе консервирования влажного зерна аммиаком //Тез. докл. IX Всес. науч. симпоз. "Физико-химия крахмала и крахмалопродуктов.- Москва, 1984.- С. 22.
31. Величко Т.А., Дудкин М.С., Безусов А.Т. Сравнительная характеристика полисахаридов анатомических частей виноградной лозы //Тез. докл. 2-ой Всес. конф. "Химия гемицеллюлоз и их использование".- Рига, 1978. - С. 33-34.
32. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Шкантова Н.Г. Сравнительное изучение моносахаридного состава гемицеллюлоз и строение ксиланов кормовых трав //Там же.- С. 19-21.
33. Безусов А.Т. Изменение полисахаридов гемицеллюлоз древесины ольхи в условиях гидролиза //Тез. докл. I-й конф. молодых ученых "Исследования в области химии древесины". - Рига, 1975. - С. 19.
34. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Корчевная С.П. Синтез гликозилмочевин на основе гемицеллюлоз растительного сырья и их использование как заменителей протеина //Тез. XII Менделеевского съезда. Наука, 1981.- С. 381.
35. Науменко В.И., Дудкин М.С., Карнаушенко Л.И., Безусов А.Т. Свойства гранулированной травяной муки из люцерны //Мукомольно-элеватор. и комбик. пром-сть.- 1981. - № 7.- С. 41.
36. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Сердюк Л.В. и др. Синтез гликозилмочевин на основе гидролизатов непищевого растительного сырья //Тез. докл. Всес. конф. "Продукты переработки древесины мельскому хозяйству".- Рига, 1973.- С.
37. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Шкантова Н.И. и др. Сравнительная характеристика ксиланов трав //Тез. докл. Всес. конф. по биохимии и химии углеводов.- Ростов, 1977.- С. 19.
38. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Гриншпун С.А. и др. Новое направление в использовании пентозаносодержащего сырья //Тез. докл. "Использование пентозаносодержащего сырья". - Рига, 1976. - С. 19.
39. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Величко Т.А., Голивец Г.И. Сравнительная характеристика целочерастворимых полисахаридов анатомических частей виноградной лозы //Химия древесины.- 1976. - № 5. - С. 39-41.
40. Безусов А.Т. Изменение полисахаридов гемицеллюлоз древесины ольхи в условиях гидролиза //Тез. докл. I-й конф. молодых ученых "Исследования в области химии древесины".- Рига, 1975.- С. 14.
41. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Величко Т.А., Голивец Г.И. Характеристика строения ксиланов виноградной лозы //Химия древесины.- 1976.- № 3. - С. 39-43.