

Автореф.

Б 40

Министерство высшего и среднего специального образования
Украинской ССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

АСПИРАНТ Анатолий Тимофеевич БЕЗУСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРОЕНИЯ
И СВОЙСТВ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ОЛХИ ЧЕРНОЙ

Специальность 03.00.04 - Биохимия

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Одесса - 1973

Министерство высшего и среднего специального образования
Украинской ССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

АСПИРАНТ Анатолий Тимофеевич БЕЗУСОВ

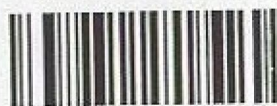
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРОЕНИЯ
И СВОЙСТВ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ОЛХИ ЧЕРНОЙ

Специальность 03.00.04 - Биохимия

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т

ОНАХТ 07.04.11 диссертации на соискание ученой степени
Исследование химических кандидата химических наук



v012128

Переучет 1987

С.В. 12128

Одесса - 1978

v 012 128

Одесский технологический
институт пищевой промыш-
ленности им. М. В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

Работа выполнена на кафедре органической химии Одесского технологического института пищевой промышленности им.М.В. Ломоносова,

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор М.С.Дудкин.

Официальные оппоненты:

академик АН Молд.ССР - доктор химических наук, профессор Г.В.Лазурьевский,

профессор, доктор технических наук А.Л.Фельдман.

Оппонирующая организация - Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ АН СССР.

Автореферат разослан "18" апреля 1973 г.

Защита состоится "18" мая " " 1973 г.

на заседании Совета Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах направить по адресу: г.Одесса, ГСП-510, ул.Фвердлова,112.Технологический институт пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

(Л.А.ЗАПОРОЖЕЦ)

ВВЕДЕНИЕ

Поиски резервов растительного сырья, исследование и обоснование методов их переработки в кормовые и технические продукты являются важной народнохозяйственной задачей.

Одним из них является лиственная древесина, запасы которой велики и расширяются путем проведения насаждений. Лиственные породы, произрастающие на территории СССР, занимают площадь 160 млн га с запасом около 11 млрд м³. На Украине в промышленных масштабах проведено насаждение быстрорастущих пород древесины: ольхи, тополя, ивы, акации с целью обеспечения народного хозяйства через 25 лет ежегодно 15 млн м³ товарной древесины.

С этой целью только за период с 1956 по 1968 гг. на территории УССР были высажены эти породы на площади 537,4 тыс. га.

В соответствии с решениями XXIV съезда КПСС о дальнейшем увеличении производства кормов и улучшения их качества представляет разносторонний интерес разработка биохимических основ использования лиственной древесины для получения кормовых и других продуктов.

Несмотря на ряд известных работ, проведенных по биохимической и химической характеристике древесного сырья, химический состав анатомических частей ольхи, структура полисахаридов, их химические свойства и научная основа комплексной переработки в кормовые продукты изучены недостаточно.

В диссертации излагаются результаты биохимической и хими-

ческой характеристики гемицеллюлоз древесины ольхи черной.

При этом рассматривались вопросы :

1. Химический состав древесины и коры ольхи.
2. Фракционирование гемицеллюлоз. Изучение строения основных полисахаридов гемицеллюлоз ольхи: глюкуроноксилана и глюкоманнана.
3. Характеристика химических свойств гемицеллюлоз: гидролизумость водными растворами минеральных кислот и поведение при сульфитно-мочевинной варке.
4. Образование гликозилмочевины, нового кормового продукта, на основе моно- и олигосахаридов гидролизатов.
5. Рассмотрение возможности комплексной переработки древесины ольхи с получением гликозилмочевины и целлюлозы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служила древесина и кора ольхи черной (*Alnus glutinosa*), произрастающей в Одесской области.

В процессе анализа химического состава древесины и коры ольхи определяли: содержание аминокислот методом количественной хроматографии, общий и аминный азот, содержание гемицеллюлоз, углеводный состав легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, витамин РР, экстрактивные вещества, целлюлозу, лигнин, золу.

Фракционирование полисахаридов гемицеллюлоз вели путем селективной экстракции с применением воды при 40°, диметилсульфоксида, водных растворов 10% КОН и 18% *NaOH* в присутствии борной кислоты. При установлении строения глюкуроноксилана и глю-

команнана использовали современные, специальные методы исследования растительного сырья: гель-фильтрацию, электрофорез, бумажную, тонкослойную, колончатую и газожидкостную хроматографию, ИК-спектроскопию, метилирование, периодатное окисление, распад по Смиту, ферментативный и кислотный гидролиз и другие.

Кинетику гидролиза гемицеллюлоз ольхи вели 0,1 н. H_2SO_4 . Коэффициенты скорости гидролиза и инверсии рассчитывали по методике И.И.Королькова.

Гликозилмочевины на основе предгидролизатов гемицеллюлоз древесины ольхи получали по методике, предложенной кафедрой органической химии ОТИП им.М.В.Ломоносова, путем взаимодействия моно- и олигосахаридов с мочевиной в присутствии ортофосфорной и серной кислот.

Полученные гликозилмочевины характеризовали по содержанию сухих веществ, азота, фосфора, серы.

Изменение гемицеллюлоз в условиях сульфитно-мочевинной варки характеризовали по изменению строения и свойств полисахаридов, входящих в состав гемицеллюлоз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Анализ химического состава древесины и коры ольхи черной

Результаты исследования химического состава древесины и коры представлены в табл. I.

Исследование углеводного состава гидролизатов полисахаридов древесины и коры показало, что они отличаются лишь в коли-

чаственном отношении (табл. 2).

Т а б л и ц а I

Химический состав древесины и коры ольхи

Определяемые вещества	Количество веществ в %	
	к сухому веществу	
	в древесине	в коре
Экстрактивные вещества:		
эфирорастворимые	0,9	-
спирторастворимые	3,0	-
водорастворимые	0,4	-
Легкогидролизуемые полисахариды (гемицеллюлозы)	23,16	19,37
Трудногидролизуемые полисахариды	56,20	29,16
Целлюлоза по Кэрнару	42,0	15,0
Лигнин	18,6	32,3
Азот по Кьельдалю	0,25	1,19
Аминный азот	0,09	0,29
З о л а	0,2	3,1
Витамины РР	-	42 ½

Т а б л и ц а 2

Углеводный состав гидролизатов

Моносахариды гидролизатов ЛП	Количество моносахаридов, % к сухому веществу	
	в древесине	: в коре
Арабиноза	2,0	4,9
Ксилоза	14,3	6,4
Галактоза	0,6	2,5
Глюкоза	3,3	1,8
Манноза	0,2	0,3
Рамноза	0,4	0,6
Уроновые кислоты	2,8	3,0

Основную часть гидролизатов ЛП как древесины, так и коры составляет ксилоза, однако кора ольхи отличается от древесины присутствием в гидролизатах ЛП значительных количеств арабинозы. В составе гидролизатов ТП найдены два моносахарида - глюкоза и ксилоза в соотношении для древесины 22:1, для коры 6:1. Сравнительно большой набор моносахаридов в гидролизатах показывает на возможность присутствия в сырье как гомогенных, так и гетерогенных полисахаридов.

Кора ольхи содержит значительное количество азотистых веществ белкового характера. Соотношение белковой и небелковой части коры и древесины различно. На долю белковой части коры

приходится лишь четвертая часть общего азота, на долю древесины - третья.

Качественный аминокислотный состав белков древесины и коры идентичен (табл.3). В гидролизатах древесины и коры найдено 15 аминокислот, из них пять незаменимых: лизин, треонин, валин, метионин, лейцин.

Т а б л и ц а 3

Аминокислотный состав гидролизатов древесины
и коры ольхи черной

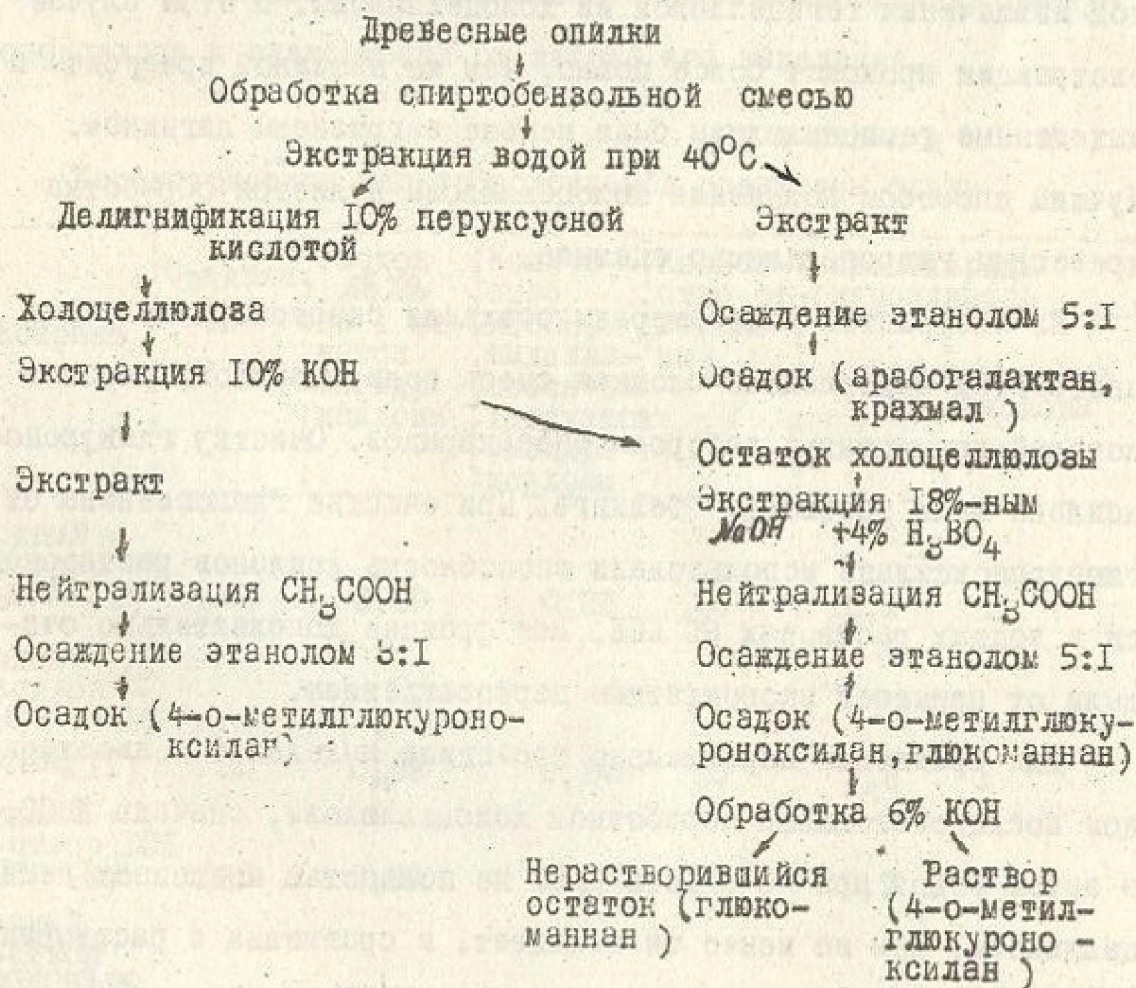
Аминокислоты	Количество аминокислот, % к сухому веществу	
	в древесине	в коре
Цистин	+	0,04
Лизин	0,028	0,32
Гистидин	0,020	0,16
Аргинин	+	+
Аспарагиновая кислота	0,011	0,035
Серин	0,056	0,82
Глицин	0,020	0,14
Глутаминовая кислота	0,080	0,036
Треонин	0,026	0,182
Аланин	0,020	0,100
Тирозин	+	0,094
Валин	0,01	0,045
Пролин	+	+
Метионин	0,018	0,26
Лейцин	0,031	0,20

2. Выделение и фракционирование гемицеллюлоз

Извлечение гемицеллюлоз проводили по схеме I. Предварительная обработка сырья заключалась в обезжиривании высушенных и измельченных опилок древесины ольхи смесью спирт-бензол.

Схема выделения полисахаридов древесины ольхи черной

Схема I



в качестве экстрагирующей среды последовательно применяли воду (40°) и водные растворы 10% КОН и 18% NaOH .

Таким образом, последовательно создавались условия для перехода в раствор отдельных полисахаридов : арабогалактана, крахмала - в воду ; глюкуроноксила в раствор КОН ; глюкоманнана в щелочной раствор NaOH в присутствии борной кислоты.

В процессе выделения полисахаридов учитывалась специфика углеводного состава полисахаридов. Условия экстракции подбирали в каждом случае отдельно. Параллельно использовали метод извлечения гемицеллюлоз из холоцеллюлозы. В этом случае экстракция проходит более полно, чем из нативной древесины и выделенные гемицеллюлозы были меньше загрязнены лигнином. Лучшим способом получения холоцеллюлозы является обработка древесины гидроперекисью ацетила.

Из экстрактов полисахариды осаждали спиртом. В щелочных экстрактах содержалась сложная смесь полисахаридов, состав которой представлен набором моносахаридов. Очистку глюкуроноксила веди раствором Фелинга. При очистке глюкоманнана от глюкуроноксила использовали способность ксиланов растворяться в водных растворах 6% КОН. Все фракции дополнительно очищали от примесей многократным пересаживанием.

Для сравнения параллельно проводили выделение полисахаридов последовательной обработкой холоцеллюлозы, сначала DMSO , а затем водой при 40° . Хотя DMSO не полностью извлекает гемицеллюлозы, тем не менее он обладает, в сравнении с растворами щелочей, весьма ценным преимуществом. DMSO не оказывает влияния ни на ацетильные группы, ни на гликозидные связи полисахаридов. Возможность деструкции глюкуроноксила в щелочной

среде в процессе выделения определила необходимость дополнительных опытов по характеристике глюкуроноксианов, выделенных в различных условиях. Результаты приведены в табл.4.

Как видно из таблицы, существенных изменений при щелочной экстракции в структуре макромолекулы глюкуроноксиана не происходит. Моносахаридный состав, количество ответвлений, приходящихся на одну макромолекулу, не меняется. Наряду с этим, заметно значительное уменьшение степени полимеризации глюкуроноксиана в зависимости от метода его выделения.

Т а б л и ц а 4
Характеристика глюкуроноксианов древесины ольхи

Экстракт	Средняя СП	Расход <i>NaOH</i> на I ос- таток ангидро- ксилозы	Количе- ство HCOOH, выделя- ющаяся на I остаток ангидро- ксилозы	Количе- ство от- ветвле- ний ксилоза	Моносахариды от-гидролизатов уроновые кислоты
					моль : моль
Водный раствор 4% <i>NaOH</i> (I)	63	0,89	0,22	10	10,1 : 1
Водный раствор 4% <i>NaOH</i> +1% <i>NaBH₄</i> (II)	80	0,88	0,148	10	9,8 : 1
Водный раствор 10% KOH (III)	125	0,89	0,106	10	9,7 : 1
Водный раствор 10%KOH+1% <i>NaBH₄</i> (IV)	144	0,81	0,096	10	10 : 1
Экстракция водой при 40° (V)	136	1,04	0,16	17	10 : 1

3. Строение полисахаридов Строение глюкуроноксилана

Присутствие в гидролизатах гемицеллюлоз значительных количеств ксилозы и уроновых кислот, а также глюкозы, маннозы свидетельствует о наличии полисахаридов ксилана, маннана. Для установления строения ксилана использовали глюкуронокси-лан, выделенный из холоцеллюлозы 10%-ным раствором КОН.

Гомогенность исследуемого глюкуроноксилана была доказана: электрофорезом на бумаге и гель-фильтрацией на сефадексе " G -75". В результате было показано наличие одной фракции глюкуроноксилана.

Присутствие сложноефирных группировок в древесине описано в литературе. Нами установлена возможность сохранения ацетиль-ных групп за счет применения при экстракции D_2SO_4 . Выделенный О-ацетил-4-О-метил-глюкуроноксилан содержал до 10% ацетильных групп (табл.6).

Т а б л и ц а 5

Характеристика глюкуроноксилана ольхи

Содержа- ние поли- сахарида, в %	Зола, %	Лигнин, %	$[\alpha]_D^{20}$	Молекуляр- ная масса	OCH_3 , %	COOH , %
99,6	0,2	0,2	-72,7°	16500	2,6	2,3

Т а б л и ц а 6

Характеристика О-ацетил-4-О-метилглюкуроноксила, выделенного ДМСО

Содержание полисахаридов, %	Зола, %	$[\alpha]_D^{20}$	Молекулярная масса	CH_3CO %	Моносахаридный состав	
					ксилоза, %	уроновые кислоты, %
90,1	0,2	-69	17900	10	90	9,2

Для обоснования присутствия тех или иных функциональных группировок в исследуемой фракции глюкуроноксила применяли метод ИК-спектроскопии. Кривая ИК-спектра (рис.1) показывает, что спектр исследуемого глюкуроноксила имеет полосы поглощения, специфичные для полисахаридов этой категории.

По данным хроматографии, глюкуроноксила древесины ольхи построен из остатков ксилозы и урновых кислот. В составе урновых кислот глюкуроноксила найдены: D-глюкуроновая, 4-О-метил-D-глюкуроновая и альдобиуроновая кислоты. Для выделенной 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты: $[\alpha]_D^{20} -18^{\circ}$ (с 1,0 в воде) ИК-спектр показал наличие полосы поглощения в области 2910 см^{-1} , что подтверждает присутствие групп $-\text{OCH}_3$.

Наличие в гидролизате альдобиуроновой кислоты указывает на связь глюкуроновой кислоты с ксиловой основной цепи. Метилирование альдобиуроновой кислоты с последующим восстановле -

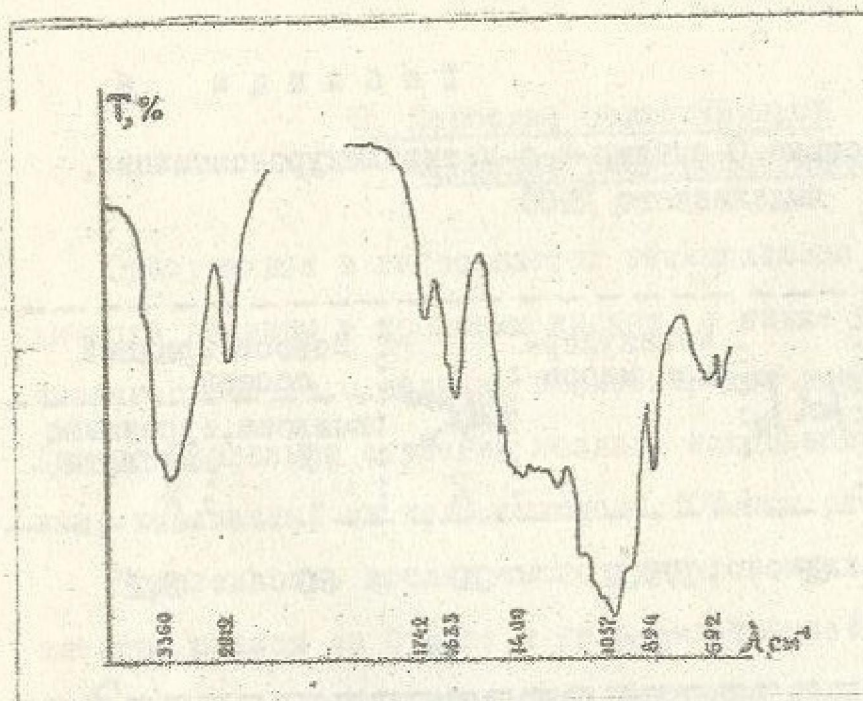


Рис. I. ИК-спектр глюкуроноксилана.

нием и гидролизом дало : 3,4-ди-О-метилксилозу и 2,3,4-три-О-метилглюкозу, что указывает на наличие связи 1-2 между остатками глюкуроновой кислоты и ксилановой.

Метилированный глюкуроноксилан после трехкратного пересаживания петролевым эфиром ($T_{кип.} 50-60^{\circ}$) и очистки на колонке с окисью алюминия имел : $[\alpha]_D^{20} -73,6^{\circ}$ ($c=0,3$ в хлороформе) ; $-OCH_3 - 38,9\%$: Его ИК-спектр не содержал полосы поглощения в области 3360 см^{-1} .

Гидролиз метилированного глюкуроноксилана и идентификация продуктов гидролиза методами бумажной, тонкослойной, газожидкостной хроматографии показали наличие 2,3,4-три-О-метилксилозы ; 2,3-ди-О-метилксилозы ; 3-О-метил-ксилозы ; 2-О-метилксилозы в молярном соотношении 1:7, 0:1, 8:0,2.

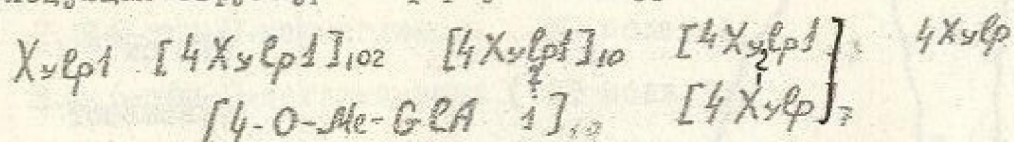
Полноту окисления глюкуроноксилана оценивали по количеству израсходованного метапериодата натрия на одно ангидроксидное звено и по количеству выделившейся муравьиной кислоты. Полное окисление глюкуроноксилана периодатом проходит через

72 часа, расход NaIO_4 составляет 1,02 моля на I остаток ан-гидроксидов, при этом на I макромолекулу ксилана выделяется 13,3 моля HCOOH . По количеству HCOOH , образовавшейся при окислении, можно судить о степени ветвления глюкуроноксилана.

Исследование продуктов распада по Смиту методом хроматографии на бумаге показало наличие в гидролизате этиленгликоля, глицерина и 2-О- β -ксилопиранозилглицерина (Т пл. 109-112°; $[\alpha]_D^{20} -47^\circ$), ($\epsilon -1,2$ в воде).

Количество образовавшегося ксилопиранозилглицерина коррелируется с данными, полученными другими методами. Соотношение глицерина и ксилопиранозилглицерина составляет 10:1.

На основании приведенных результатов анализа определялась следующая структурная формула глюкуроноксилана ольхи черной:



где Xylp - ксилоза;

4-O-Me-GlA - 4-О-метилглюкуроновая кислота.

Строение глюкоманнана

Характеристика глюкоманнана древесины ольхи, выделенного по схеме, описанной ранее, приведена в табл. 7.

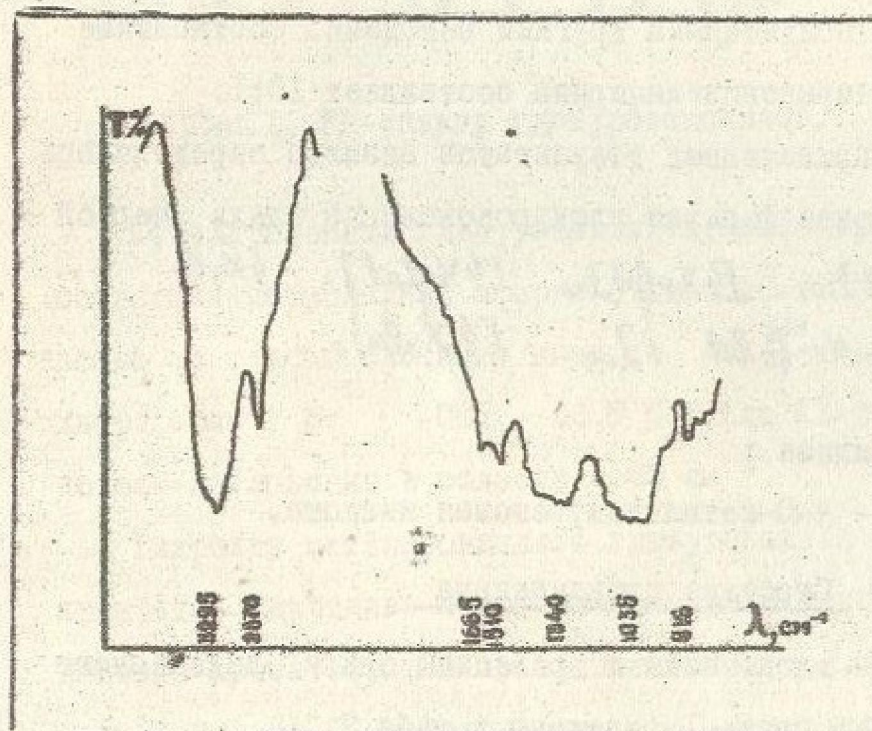
Исследуемый глюкоманнан по своей характеристике несколько отличается от глюкоманнанов, выделенных из других видов древесины.

По присутствию основных структурных элементов макромолекулы групп $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ глюкоманнан ольхи не отличается от глюкоманнанов, выделенных из других видов лиственной древесины.

Т а б л и ц а 7

Характеристика глюкоманнана ольхи

Содержа- ние по- лисахари- да, %	Моносахаридный состав			Лиг- нин, %	Зола, %	СП	Влаж- ность, %
	глюкоза	манноза	ксилоза				
	%	%	%	%	%		%
98,8	49,0	49,4	1,6	0,2	0,32	43	10



Наличие по-
лос поглоще-
ния в обла-
сти $816 - 990 \text{ см}^{-1}$
указывает
на то, что
глюкоманнан
состоит из
 β -ангидро-
гексозных
звеньев.

Рис.2.

Полное окисление глюкоманнана проходит за 72 часа, при этом количество выделившейся HCOOH составляет 0,08 моль на 1 остаток ангидрогексозы. СП=43. Количество выделившейся HCOOH из одной макромолекулы глюкоманнана составляет 3,44 моля.

Контролируемая деградация глюкоманнана по Смит (периодическое окисление, восстановление полиальдегида боргидридом натрия, кислотный гидролиз с последующим разделением продуктов гидролиза методом хроматографии на бумаге) позволила идентифицировать эритрит и глицерин в соотношении 48:1.

Следовательно, макромолекула глюкоманнана состоит из остатков ангидроглюкозных и ангидроманнозных единиц, связанных в положении I-4. Степень полимеризации 48 у.ед.

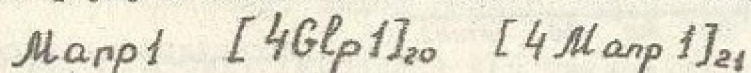
Полностью метилированный глюкоманнан (содержание $-OCH_3$ - 44,9 % ИК-спектр показал отсутствие полосы поглощения в области OH групп) был подвергнут гидролизу.

Идентификация продуктов гидролиза показала присутствие следующих сахаров:

- 2,3,6-три-О-метилглюкозы (20 молей);
- 2,3,6-три-О-метилманнозы (22 моля);,
- 2,3,4-6-тетра-О-метилманнозы (1 моль).

Частичный гидролиз глюкоманнана привел к образованию олигосахаридов, дающих сведения о структуре макромолекулы. Методом хроматографии на бумаге идентифицирован ряд олигосахаридов: глюкопиранозил - α - глюкоза, глюкопиранозил - α - манноза, монопиранозид - α - глюкоза и монопиранозид - α - манноза.

На основании полученных данных путем их анализа и сопоставления формула глюкоманнана ольхи имеет следующий вид:



где Glp - глюкопираноза ; $Manp$ - маннопираноза.

с. 6. 12128

Одесский технологический
институт пищевой промыш-
ленности им. ... В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

Свойства полисахаридов
Гидролиз гемицеллюлов

Одним из свойств полисахаридов является реакция гидролиза, определяющая возможность переработки растительного сырья в простые сахара и продукты их дальнейшего превращения.

Данные по гидролизу легкогидролизуемых полисахаридов древесины ольхи приведены в табл. 8.

С увеличением времени гидролиза коэффициенты гидролиза увеличиваются с 0,152 до 0,244, в то время как коэффициенты инверсии уменьшаются с 0,461 до 0,222. Скорость отщепления отдельных моносахаридов от полисахаридов различна (рис. 3) и зави-

сит от специфики, от строения и свойств индивидуального полисахарида. Преобладающее количество ксилозы видно на каждом этапе гидролиза.

Задачей гидролиза является получение максимального выхода моносахаридов из растительного сырья.

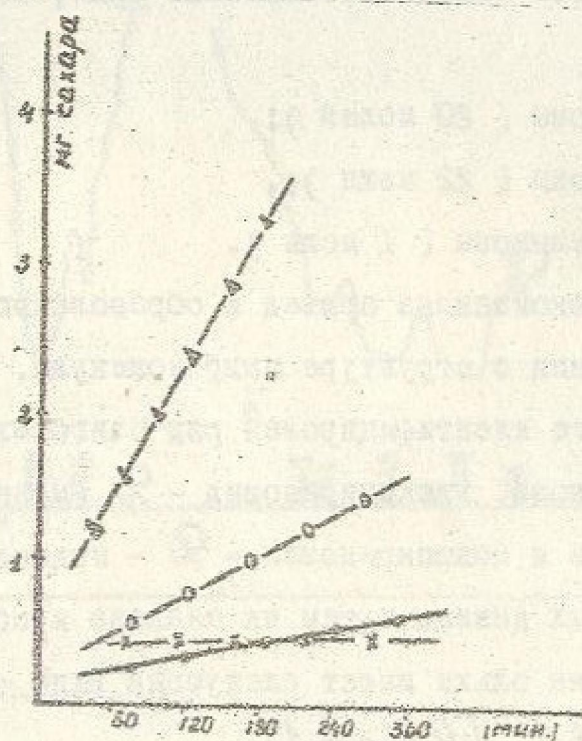


Рис. 3. Выход отдельных моносахаридов в зависимости от времени гидролиза. (Δ — ксилоза; × — арабиноза; ○ — глюкоза; • — галактоза).

Т а б л и ц а 8

Кинетика гидролиза ЛПТ древесины ольхи 0,1 н
раствором (в % от а.с.в.)

Время гидролиза, мин	PВ ₁ %	PВ ₂ %	K ₁	K ₂
30	1,65	4,65	0,152	0,461
60	3,63	7,26	0,171	0,382
90	5,89	8,19	0,192	0,292
120	8,73	12,44	0,336	0,223
180	11,94	15,16	0,244	0,222

Скорость гидролиза полисахаридов зависит от концентрации ионов водорода и прямо пропорциональна активности кислоты. Варьируя концентрацию кислоты, температуру реакции и продолжительность гидролиза, можно обеспечить необходимую скорость гидролиза. Ортофосфорная кислота катализирует процесс синтеза гликозилмочевин, но в то же время является слабым гидролизующим реагентом при гидролизе полисахаридов.

В связи с этим гидролиз гемицеллюлоз ольхи проводили смесью 1%-ных растворов серной и фосфорной кислот, взятых в различных соотношениях. Выход редуцирующих веществ (РВ), характеризующих глубину гидролиза ЛПТ гемицеллюлоз древесины ольхи, приведен в табл.9.

Т а б л и ц а 9

Гидролиз гемицеллюлоз смесью серной и фосфорной кислот (температура 138-140°)

Время гидролиза, час, минуты	1% H_2SO_4				1% H_3PO_4	
	1 : 1		1 : 2		1 : 3	
	РВ,	% РВ	РВ,	% РВ	РВ,	% РВ
	%	от ЛП	%	от ЛП	%	от ЛП
Подъем - 25 мин	19,25	83	18,5	80	14,1	60
Гидролиз - 2 час.						
Остывание - 1 час						
10 мин.						

По данным хроматографии моносакхаридный состав гидролизата характеризуется преобладанием ксилозы (68 %). В нем найдены глюкоза (15,2 %), галактоза (7,3 %), арабиноза (6,0%). Наряду с образованием простых сахаров, обнаружены олигосахариды (8,5%), причем большинство из них имеют кислый характер.

Влияние предгидролиза на изменение структуры гемицеллюлоз

В состав гемицеллюлоз древесины ольхи черной входит ряд гетерополисахаридов, отличающихся различной устойчивостью к гидролизу.

Поэтому представляет интерес рассмотрение поведения отдель-

ных полисахаридов в условиях гидролиза 0,1 н раствором H_2SO_4

Интересно отметить, что количество ответвлений, приходящихся на одну макромолекулу, у всех исследуемых глюкуроно-ксианов было постоянным. Арабогалактан уже в первые 60 минут гидролиза разрушается до моно- и олигосахаридов. Глюкоманнан в процессе предгидролиза претерпевает значительные изменения.

Т а б л и ц а I O

Изменение глюкуроноксианов в процессе предгидролиза древесины

Время пред- гидролиза, в мин.	Содержание глюкуроно- ксиана в сырье, %	Молеку- лярная масса	Количе- ство ответ- влений	Моносахаридный состав гидроли- зата % кси- лозы	% уроно- вых ки- слот
60	17,7	10950	9	90,0	10,0
120	16,0	6560	9	90,0	10,0
180	10,0	5560	9	90,6	9,3
240	8,0	5280	9	92,3	8,7

Т а б л и ц а II

Изменение глюкоманнанов в процессе предгидролиза

Время предгидро- лиза, в минутах	Содержание глюкоман- нана в сырье, %	Молекуляр- ная масса	Моносахаридный состав гидроли- затов % глюкозы	% манно- зы
60	2,0	6480	66	34
120	1,54	5580	73	27
180	0,94	5040	80	20
240	0,85	4140	82	18

Взаимодействие углеводов гидролизатов гемицеллюлоз с мочевиной

Простые сахара — продукты гидролиза гемицеллюлоз могут быть использованы в качестве новых кормовых продуктов. Реакция взаимодействия моносахаридов с мочевиной приводит к образованию гликозилмочевин — заменителя протеина в рационах жвачных животных.

Применение для синтеза гликозилмочевин предгидролизатов ольхи открывает широкую перспективу производства азотсодержащих кормов на основе лиственной древесины.

Синтез гликозилмочевин на основе предгидролизатов древесины ольхи состоит из трех этапов:

1. Получение гидролизата на основе полисахаридов древесины.
2. Синтез гликозилмочевин на основе моносахаридов гидролизата.
3. Нейтрализация избытка катализатора.

Особо важное значение при подборе условий гидролиза гемицеллюлоз играет выбор катализатора. В настоящее время в качестве катализаторов процесса гидролиза на отечественных гидролизных заводах применяют растворы серной кислоты. В то же время ортофосфорная кислота является хорошим катализатором синтеза гликозилмочевин, а ее соли, полученные при нейтрализации, являясь необходимой добавкой в рационе животных.

При выборе оптимальных условий синтеза гликозилмочевин устанавливали влияние продолжительности реакции, концентрации

Т а б л и ц а 13

Зависимость выхода гликозилмочевин от концентрации мочевины (время синтеза 3,5 часа, концентрация сахара 23 %)

Моль мочевины на I моль сахара	0,5	1,0	1,75	2,0	2,5
Выход гликозил- мочевин в %	29,0	44,5	68,0	78,1	88,0

На выход гликозилмочевин влияет и продолжительность синтеза. Приведенные данные (табл.14) показывают, что с увеличением времени синтеза выход гликозилмочевин увеличивается и через 5 ч составляет 65 % от теоретически возможного.

Т а б л и ц а 14

Зависимость выхода гликозилмочевин от продолжительности синтеза (концентрация сахара 26,5 %)

Время в часах	1	2	3	4	5
Выход гликозил- мочевин, %	24,7	34,0	41,2	61,5	65,1

На основании проведенных исследований найдены оптимальные условия синтеза гликозилмочевин на основе гидролизатов ремизеллюлов древесины ольхи. Концентрация сахаров 25-30 %. На I моль сахара необходимо 1,5-1,75 моля мочевины, продолжитель-

ность синтеза 3,5-4 часа. Концентрация кислот 0,3 моля, температура 60°. Выход гликозилмочевин составляет 70-72 %.

После нейтрализации препарат, полученный на основе гидролизата гемицеллюлоз, названный "ОТИ", имел следующие показатели (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Характеристика препарата "ОТИ"

Содержание сухих веществ, %	Общего азота, %	Фосфора, %	Серь, %
60-63	7,3-7,5	1,5-1,7	0,7-0,8

Синтез мальтозилмочевин

Учитывая вероятность нахождения в гидролизатах гемицеллюлоз восстанавливающих олигосахаридов, мы изучали возможность взаимодействия биоз с мочевиной в условиях синтеза гликозилмочевин.

Исходным объектом, как наиболее доступным, явилась мальтоза. Кроме того, применение мальтозилмочевин открывает перспективу переработки отходов крахмалопаточного производства в кормовые продукты, богатые азотом.

Синтез мальтозилмочевин вели на мальтозе и на мальтозной патоке, полученной путем ферментативного гидролиза кукурузного крахмала α -амилазой.

Активность гликозидного гидроксила изменяется при перехо-

де от моносахаридов и полисахаридов. При тех же условиях синтеза скорость образования мальтозилмочевины в несколько раз меньше, чем гликозилмочевин. Данные по влиянию продолжительности синтеза на выход мальтозилмочевина приведены в табл.16.

Т а б л и ц а 16
Зависимость между выходом мальтозилмочевины и продолжительностью синтеза

Время синтеза в часах	3,5	10	17	34
Выход мальтозил- мочевины, %	10,25	68,6	70,8	75,5

Если выход гликозилмочевина на основе моносахаридов через 3,5-4 часа составляет 60-68%, то выход мальтозилмочевины за это время составляет лишь 10-11 %.

Элементарный состав полученного соединения следующий.
Найдено: С-40,61%, Н-6,0% ; N -7,30%, $C_{13}H_{23}O_{11}/N$. Вычислено: С-40,62%, Н-5,99%, N -7,29%.

По данным анализа в молекуле мальтозилмочевина один остаток мальтозы приходится один остаток мочевины.

Место и характер связи между мальтозой и мочевиной устанавливали путем периодатного окисления и распада по Смитту. Среди продуктов распада по Смитту найдены эритрит и глицерин в соотношении 1:1.

На основании комплекса методов доказано, что связь маль-

тозы с мочевиной идет по типу *N* - гликозидной.

Изменение гемицеллюлоз в процессе сульфитно-мочевинной варки

Наряду с реакцией мочевины с простыми сахарами, представляет интерес изучение ее взаимодействия с полисахаридами при высоких температурах.

Объектом исследования стало изучение изменения гемицеллюлоз при сульфитно-мочевинной варке древесины ольхи.

Делигнификация древесины раствором мочевины при температуре 160° дает полуцеллюлозу с высокими физико-механическими показателями. Присутствие гемицеллюлоз в целлюлозе оказывает влияние на физические и химические свойства целлюлозы. С другой стороны, прочность бумаги и другие ее свойства зависят от качества присутствующих в целлюлозе гемицеллюлоз. Мы остановились на изучении превращений глюкуроноксилана, как наиболее распространенного представителя полисахаридного комплекса гемицеллюлоз различного растительного сырья.

При нагревании древесины с водным раствором мочевины скорость растворения компонентов древесины на различных стадиях варки различна. В начале варки под действием мочевины происходит растворение гемицеллюлоз, после чего перешедшие в раствор гемицеллюлозы претерпевают щелочную деградацию. Арабогалактан, глюкоманнан разрушаются полностью, а в глюкуроноксилане (I), наряду с разрывом основной цепи между остатками ксилозы, разрушается связь между ксилозой и глюкуроновой кислотой. Глюку-

Т а б л и ц а 17

Сравнительная характеристика глюкуроноксианов,
выделенных из полуцеллюлозы и щелоков

Источники выделения	Содержание полисахари- да, %	[α] _D %	Зола, %	СП	Моносахаридный состав (моль)	
					кси- лоза	уроновые кислоты
Из щелока при мочеви- ной варке/ (I)	98,8	-	0,1	50	20	I
Из щелока при сульфит- но-мочеви- ной варке/ (II)	97,6	-5,7	0,1	45	17	I
Из полуцел- люлозы при сульфитно- мочевиной варке (III)	99,7	-67,8	0,11	87	14	I
Из холоцеллю- лозы (IV)	99,6	-72,7	0,2	125	10	I

роноксиан (III) с низким содержанием уроновых кислот труднее растворим в водных растворах щелочей. Это объясняет тот факт, что в процессе варки не удается полностью избавиться от ксилана в целлюлозе.

Органические вещества черного щелока представляют собой продукты разрушения древесины. Около 2/3 составляют продукты разрушения полисахаридов, в основном, гемицеллюлозы.

Характеристика глюкуроноксиана, выделенного из черного щелока, приведена в табл. 17 (II).

Таким образом, в процессе сульфитно-мочевинной варки гемицеллюлозы претерпевают значительные изменения. При этом араби-галактан, глюкоманнан разрушаются полностью. Особое положение занимает глюкуроноксилян. Во всех случаях он претерпевает значительную деструкцию с разрывом ксилозид-ксилозидной связи основной цепи и разрывом α -связи между остатками глюкуроновой кислоты и ксилозы основной цепи. Глюкуроноксилян, переходящий в раствор, находится в более жестких условиях, чем ксилан полуцеллюлозы, этим и объясняется его более высокая степень деструкции.

Синтез аминокислот на основе углеводов и мочевины

Изучая влияние температуры на изменение продуктов, получаемых при нагревании мочевины и углеводов, мы обратили внимание на появление в растворе аминокислот. В дальнейшем оказалось, что максимальный выход аминокислот достигается в узком интервале температур при взаимодействии концентрированных растворов мочевины с моносахаридами, олигосахаридами и продуктами распада полисахаридов.

При определении оптимальных условий синтеза аминокислот изучали влияние: продолжительности нагревания, концентрации сахара, вида сахара. При этом выход аминокислот составляет до 15 % от сахара.

Т а б л и ц а 18

Влияние вида сахара на выход аминокислот

Сахара	Аминокислоты в % к сахару	Глюкоза, %	Ксилоза, %	Мальтоза, %
Аргинин		2,19	Следы	0,22
Аспарагиновая кислота		0,5	Следы	0,3
Глицин		0,3	Следы	Следы
Глутаминовая кислота		3,35	0,58	0,4
Аланин		5,15	0,52	0,6
Тирозин		1,2	0,45	Следы
Серин		-	0,31	-

Принципиальная технологическая схема производства гликозилмочевин на основе предгидролизатов гемицеллюлоз древесины ольхи

Схема технологического процесса получения гликозилмочевин на основе гемицеллюлоз представлена на рисунке .

По этой схеме измельчения древесины (щепа) со склада, через бункер, подается в гидролизаппарат (I). В гидролизаппарате щепа уплотняется паровым толчком с дополнительной загрузкой сырья. Заливается 1%-ным раствором H_3PO_4 и H_2SO_4 в соотношении 2:1, содержащим примерно 1% сахара от предыдущей варки. Производят нагрев острым паром до 135° (30-35 мин). При достижении заданной температуры гидролиз ведут еще 2 часа при тем-

пературе 135-145°. Открывают вентиль выдачи гидролизата и производят отбор. Полученный гидролизат поступает на 2-х ступенчатое испарение (2), образующиеся пары используются для подогрева воды, идущей на гидролиз (4). Схемой предусмотрена нейтрализация гидролизата известковым молоком до концентрации кислоты в гидролизате 1 %. Нейтрализацию проводят в стальных емкостях (3).

Частично нейтрализованный гидролизат поступает на центрифугу (6). Отфильтрованный гидролизат идет далее на концентрирование в вакуумиспарителе (7). Гидролизат упаривают до 25 % содержания сахара в растворе и 5-7 % ортофосфорной кислоты. Упаренный гидролизат еще раз центрифугируют (9) и, после чего насосом (8) перекачивают в реактор для синтеза (10). В реактор засыпают мочевины и при постоянном перемешивании ведут нагревание в течение 3,5 часа при 60°. Продукт, содержащий гликозидмочевину, выгружают в сборник (11), где производят нейтрализацию кислоты концентрированным раствором аммиака.

Согласно предлагаемой технологии для синтеза препарата "ОТИ" предусматривается использование только легкогидролизуемой части древесины. Ее остаток будет перерабатываться на полуцеллюлозу сульфитно-мочевинным методом. Расчет себестоимости получения 1 т препарата "ОТИ" на основе предгидролизатов древесины ольхи составит 94 руб.

По данным ряда научных организаций и спецхозов, проводивших скормливание препарата "ОТИ", среднесуточный привес животных крупного рогатого скота при даче 350 г препарата на

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КУХНЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПРЕПАРАТА "ОТИ"

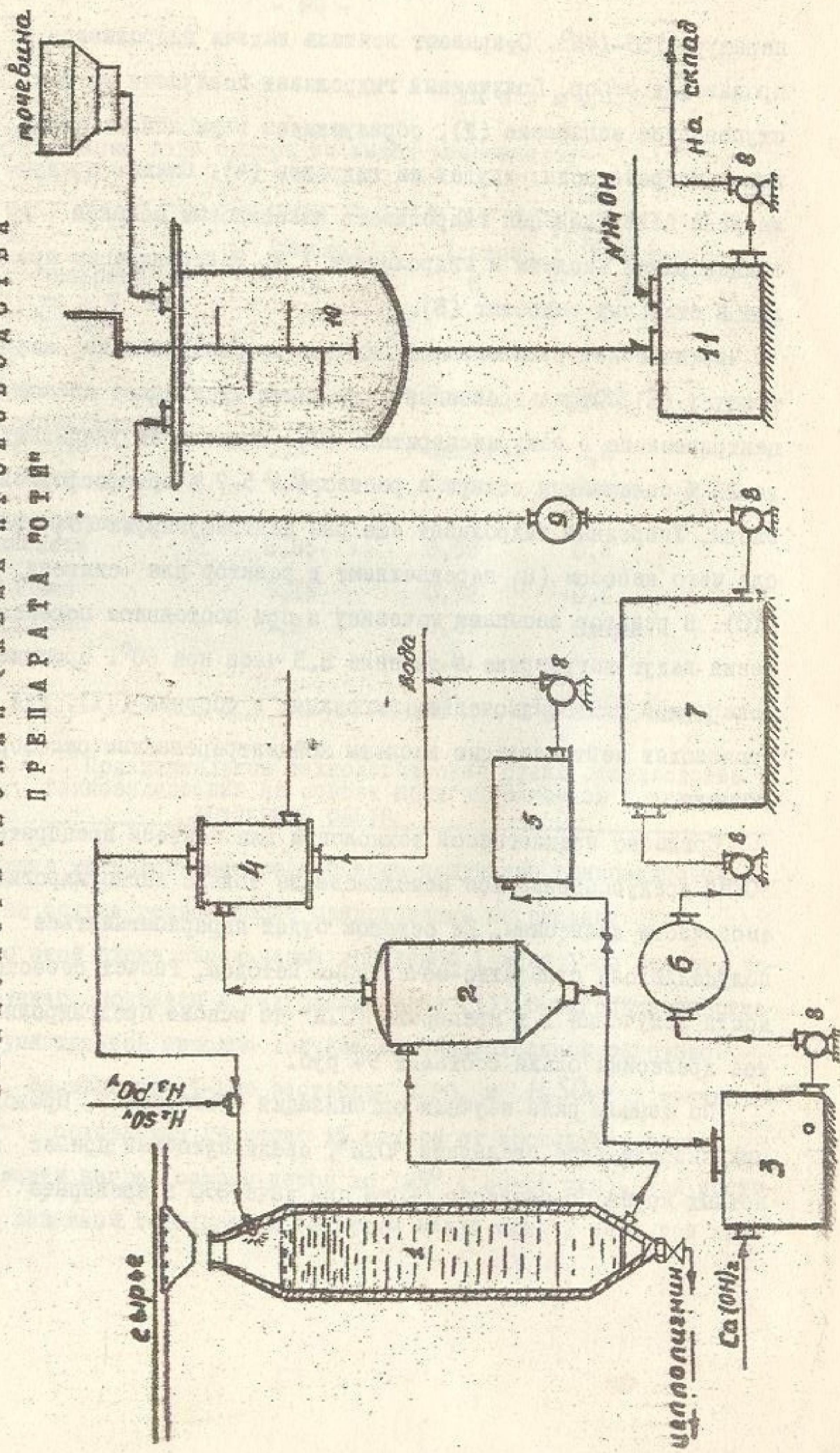
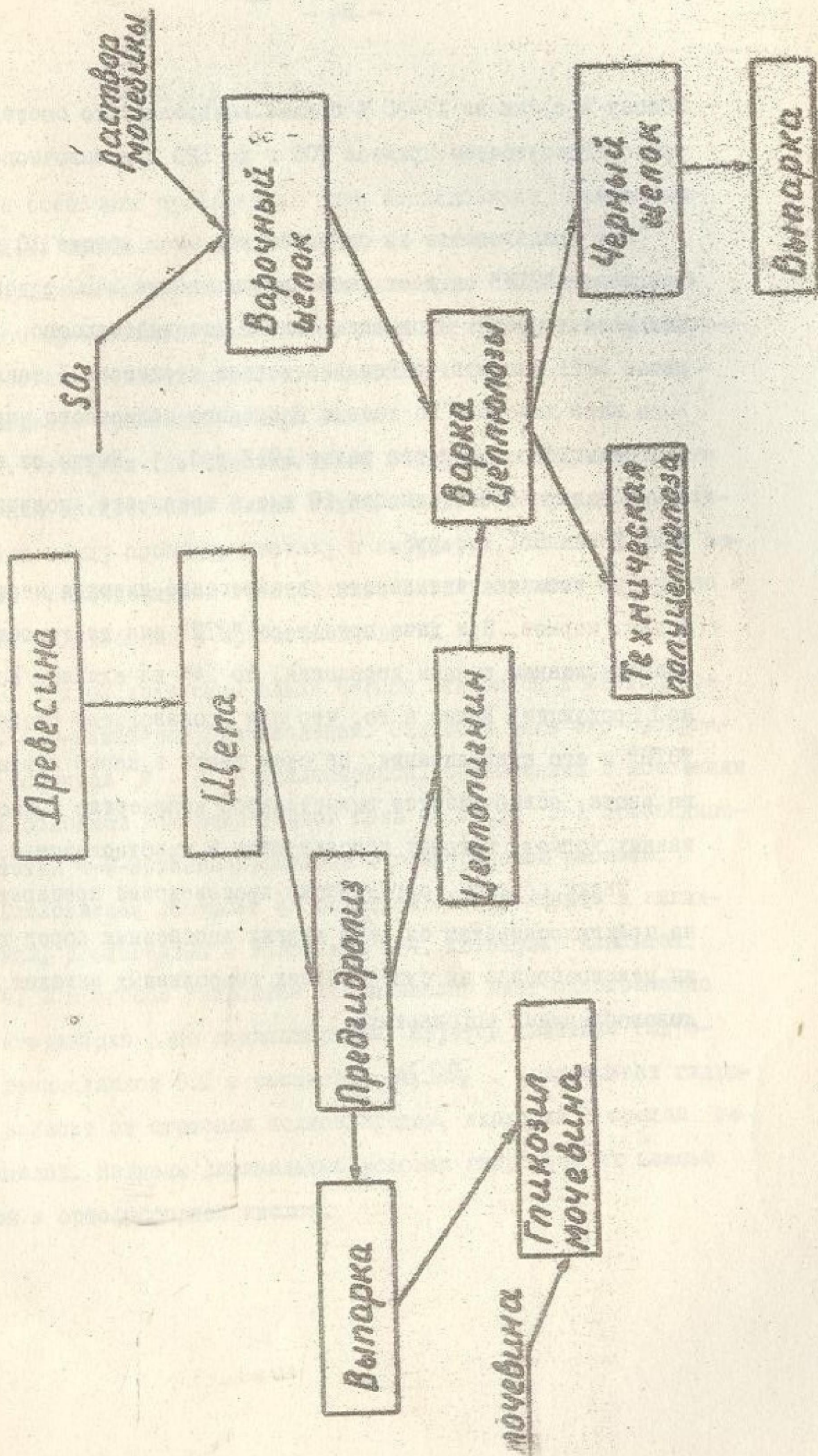


Схема комплексного использования сырья.



голову в сутки на 17-20 % больше контроля, что составляет при среднесуточном привеса 700 г до 120 г добавочного живого мяса.

При производстве на одном гидролизном заводе 10 тыс. т препарата "ОТИ" он дает после скармливания 3430 т дополнительного привеса. Стоимость 3430 т дополнительного мяса равна 3471 тыс.руб. (Реализационная стоимость 1 тонны живого мяса животных по данным Одесского областного управления сельского хозяйства равна 1012 руб.). Вычтя из этой суммы полную себестоимость 10 тыс. т препарата, получим прибыль 2 млн 531 тыс.руб.

При этом не учитывается одновременно имеющая место экономия кормов. При даче препарата "ОТИ" она достигает, по многочисленным данным кормления, до 14% на единицу получаемой продукции. Важно и то, что при производстве препарата "ОТИ" и его скармливания, за счет ввода в корма синтетического азота, освобождается значительное количество концентрированных кормов, которые используются в животноводстве.

Таким образом, организация производства препарата "ОТИ" на предгидролизатах ольхи и других лиственных пород древесины целесообразна на существующих гидролизных заводах или целлюлозобумажных комбинатах.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных нами исследований целесообразно сделать выводы:

1. Химический состав древесины и коры ольхи черной в основном представлен углеводами. Дана характеристика углеводного состава полисахаридов и аминокислотного состава азотистых веществ древесины и коры ольхи.

2. Методами последовательной экстракции и фракционного осаждения из древесины ольхи выделен ряд полисахаридов, отличающихся между собой по составу и структуре. Показано, что основными полисахаридами гемицеллюлоз ольхи являются глюкуроно-ксилян, глюкоманнан и арабогалактан.

3. Ксилян древесины ольхи черной относится к ацетилированным 4-О-метилглюкуроноксилянам. Основная цепь его построена из остатков β -D-ксилопираноз, соединенных в положении 1-4. К основной полисилозидной цепи по месту 1-2 присоединены остатки 4-О-метилглюкуроновой и глюкуроновой кислоты.

Глюкоманнан построен из остатков ангидроманноз и ангидроглюкоз, соединенных в положении 1-4. Молекула линейная.

4. В процессе гидролиза гемицеллюлоз идет одновременно деполимеризация ряда полисахаридов. Изучена кинетика гидролиза гемицеллюлоз 0,1 в растворе H_2SO_4 . Коэффициент гидролиза зависит от строения полисахаридов, входящих в состав гемицеллюлоз. Найдены оптимальные условия гидролиза их смеси серной и ортофосфорной кислот.

5. Синтезированный на основе предгидролизатов гемицеллюлоз древесины ольхи препарат "ОТИ" является новым заменителем протеина в рационах жвачных животных.

Найдены оптимальные условия синтеза гликозилмочевин, дана принципиальная технологическая схема.

6. На основе мальтозной патоки синтезирована мальтозилмочевина. Показано образование *N*-гликозидной связи между остатками мальтозы и мочевины.

7. При воздействии растворов мочевины на полисахариды гемицеллюлоз при повышенных температурах происходит разрушение этих полимеров. Арабогалактан и глюкоманнан разрушаются полностью, а глюкуроноксилян претерпевает значительную де-струкцию.

8. В условиях сульфитно-мочевинной варки происходят значительные превращения полисахаридного комплекса. Особое положение занимает глюкуроноксилян. Наряду с разрывом ксилонид-ксилозидной связи основной цепи, происходит разрыв α -связи между остатками глюкуроновой кислоты и ксилозой. Содержание уроновых кислот в ксилане, оставшемся в полуцеллюлозе и ксилане щелока, различно.

9. Предложена технология комплексной переработки древесины ольхи с преобразованием гемицеллюлоз в кормовой препарат "ОТИ" и целлодигнина в целлюлозу, лиоо гексозные сахара и кормовые дрожжи.

Показана экономическая эффективность нового кормового препарата.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Безусов А.Т., Дудкин М.С. Анализ химического состава древесины и коры ольхи черной. Известия вузов СССР. Лесной журнал № 6, 114, 1971.
2. Дудкин М.С., Безусов А.Т., Шкантова Н.Г. Строение ксилана древесины ольхи. ЖОХ, том XIII (CIU), 1126, 1972.
3. Безусов А.Т., Дудкин М.С. Получение мальтозыамочевины и ее характеристика. Известия вузов СССР. Пищевая технология № 2, 178, 1972.
4. Дудкин М.С., Сычук Л.Ф., Гриншпун С.И., Сергеева В.А., Худченко Г.В., Безусов А.Т. Авторское свидетельство № 334969. Способ получения корма, Бюллетень № 18, 1972.
5. Дудкин М.С., Шкантова Н.Г., Татаркина Г.В., Безусов А.Т., Парфентьева М.А. Строение ксиланов древесины ряда лиственных пород. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов. Изд. "Наука", М., 1972.
6. Безусов А.Т., Дудкин М.С. Гидролиз гемицеллюлоз древесины ольхи черной. Гидролизное производство № 7, 21, 1971.

По вопросам, рассматриваемым в диссертации, автором сделаны доклады:

1. На V Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, Тбилиси, 1972.
2. На Всесоюзном семинаре "Хроматография в химии древесины", Минск, октябрь 1972.
3. На научных конференциях Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Домоносова, Одесса, 1970, 1971, 1972.