

Автор ер.  
Д 81

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

---

---

*М. С. ДУДКИН*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,  
СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНА**

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

РИГА—1963

Авторефер  
181

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

М. С. ДУДКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,  
СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНА

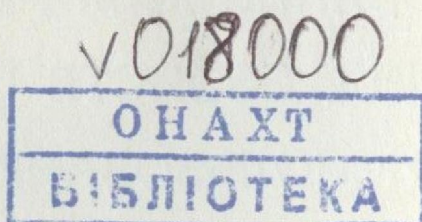
*В. В. Виноград*  
*И. В. Соболев*

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

*Трубоучастков*  
*ди. доктор наук*  
*Рыба*  
*И. Виноград*  
*Оуесса.*

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

Диссертация изложена на 486 страницах и содержит 107 таблиц и 73 рисунка.



Ученый Совет по приему к защите докторских и кандидатских диссертаций Отделения химических и геологических наук Академии наук Латвийской ССР направляет Вам для ознакомления автореферат диссертационной работы тов. Дудкина М. С. на тему «Исследование химического состава, строения свойств полисахаридов и использования отходов переработки зерна», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, защита которой намечается на «    » . . . . 1963 г.

Ваши замечания по автореферату просьба направить по адресу: г. Рига, ул. Тургенева, 19, Отделению химических и геологических наук.

Дата рассылки автореферата . . . . . 1963 г.

Ученый секретарь Совета

## ВВЕДЕНИЕ

Цветочные пленки, оболочки зерна—непищевое растительное сырье — ежегодно составляют десятки миллионов тонн отходов сельского хозяйства и промышленности.

Их использование в качестве грубых кормов для животноводства, топлива, упаковочных материалов не является экономически эффективным. В ряде случаев отходы крупяных заводов не перерабатываются вообще.

Пленки пшеницы, ржи (пленчатость до 10%) остаются по месту уборки зерна в колхозах, совхозах. Оболочки зерна пшеницы, ржи, кукурузы, гречихи, гороха и сои, пленки овса, ячменя, проса, риса (пленчатость составляет от 5 до 25% и более в зависимости от вида зерна) концентрируются на мельницах, крупяных заводах. На последних, кроме того, образуются и другие виды отходов: мучка, зерноотходы, кормовая дробленка.

При увеличении в СССР к 1965 году производства зерна до 10—11 млрд пудов количество пленок, оболочек, считая на зерно пшеницы, достигает 1,829—2,081 млрд пудов и будет дальше расти по мере расширения посевных площадей и увеличения урожайности зерновых культур.

Концентрация отходов на предприятиях, перерабатывающих зерно, велика и составляет только по пленкам, оболочкам (лузга), например, для крупозаводов, шелушащих 150 тонн зерна овса в сутки, в течение 10 месяцев 10140 тонн, для просозавода — 6240 тонн, гречезавода — 7800 тонн. Общее количество некормовых и кормовых отходов на этих заводах может достигать 25 тыс. тонн.

В СССР имеется ряд крупных заводов, дающих при полной их загрузке в течение года пленок проса до 18000 тонн (город Уральск), оболочек гречихи — 10500 тонн (г. Гомель) и т. д. Все это сырье в настоящее время либо сжигается, либо вообще не используется. В Китайской Народной Республике имеются рисозаводы, на которых в год образуется свыше 60 тыс. тонн пленок.

Таким образом, проблема использования отходов переработки зерна представляет большое научное, народно-хозяйственное значение, а это сырье может служить значительной базой производства новых видов продуктов.

Имеющиеся в литературе данные по анализу состава пленок, оболочек зерна (Ноткина, Смирнов, Роменский, Грищенков, Мурри, Бейли, Люэрс и другие), по характеристике строения гемицеллюлоз этих видов сырья (Перлин, Аспиналь, Уистлер, Адамс, Шульце, Монтгомери и другие), по способности их к гидролизу (Шарков, Сычев, Ноткина, Панасюк, Тер-Карпетян, Брайнер и другие), пригодности для микробиологической переработки (Ноткина, Крючкова, Тер-Карпетян и другие), полученные в различное время с различными видами сырья, не дают достаточных данных по углубленной характеристике их углеводов, не дают сопоставимых результатов для сравнения особенностей природы химических веществ — основных компонентов различных групп зерновых хлебов и выбора наиболее рационального направления их использования.

Значительное содержание в пленках, оболочках зерна полисахаридов, прежде всего гемицеллюлоз и целлюлозы, определяет целесообразность их превращения в простые сахара и продукты дальнейшего микробиологического преобразования. Кроме того, из этих отходов возможно получение целлюлозы, активных углей, фурфурола и других продуктов.

В связи с острым недостатком в сельском хозяйстве нашей страны кормового белка первоначальное значение приобретает решение вопроса преобразования углеводов отходов в кормовые дрожжи, углеводо-белковый корм (УБК — смесь кормовых дрожжей с целлолигнином), углеводо-мочевинный корм (УМК — смесь моносахаридов и декстринов гидролизатов, целлолигнина и мочевины).

Изучение поверхностных слоев зерна важно и потому, что эта часть в первую очередь подвергается воднотепловой и механической обработке при превращении зерна в крупу или муку (гидротермическая обработка, кондиционирование зерна). Знание природы химического состава пленок, оболочек, их свойств и изменений, проходящих в нем при воздействии воды и водных растворов кислот, будет содействовать дальнейшему развитию технологии переработки зерна.

Целью нашей работы явилась характеристика мало изученной группы непищевого, однолетнего, пентозансодержащего сырья как нового источника углеводов и продуктов их переработки.

При этом исследовали: 1) химический состав поверхностных слоев всех основных видов зерна культурных растений семейств злаковых, гречишных и бобовых, перерабатываемых в СССР на крупяных заводах и мельницах. Одновременно определяли состав всего комплекса отходов (лузги, мучки, кормовой дробленки) ряда крупяных заводов нашей страны, отходов помола зерна пшеницы и кукурузы, образующихся при работе мельниц по новейшей технологии (отходы мокро-

то шелушения зерна пшеницы, отходы помола зерна кукурузы (сухим методом с отделением зародыша).

2) Строение и свойства макромолекул легкогидролизуемых полисахаридов — ксиланов поверхностных слоев зерна.

3) Процесс гидролиза полисахаридов отходов переработки зерна. Состав полученных гидролизатов и эффективность выращивания на них кормовых дрожжей.

На основе сопоставления полученных данных определяли причину различной гидролизуемости гемицеллюлоз поверхностных слоев зерна.

Выясняли зависимость между строением макромолекул ксиланов, составляющих основную часть гемицеллюлоз, и кинетикой накопления моносахаридов в растворе при гидролизе полисахаридов исследуемого сырья.

В связи с целесообразностью переработки отходов зерна на установках небольшой мощности в колхозах, совхозах, на крупных заводах и мельницах в диссертации особое внимание уделяется характеристике стационарного, низкотемпературного гидролиза гемицеллюлоз сырья.

Содержание диссертации служит обоснованию технологии комплексного использования зерна, переработки его отходов и производства кормового белка.

## 1. АНАЛИЗ СЫРЬЯ

Исследовали цветочные пленки сортового зерна хлебных злаков: пшеницы, ржи, овса, ячменя, просовидных злаков: проса, риса, оболочки зерна гречихи — представителя семейства гречишных, гороха и сои — представителей семейства бобовых; всего комплекса отходов, образующегося при переработке зерна гречихи на крупозаводе в г. Хмельницком, зерна ячменя на крупозаводе в г. Владиславовке; отходы переработки кукурузного зерна в муку по новой технологии сухим методом с отделением зародыша; отходы мокрого шелушения зерна пшеницы, сорную растительность, сопутствующую зерну пшеницы при его уборке.

Сырье характеризовали по величине объемного веса, полидисперсности, содержанию влаги, золы, веществ, растворимых в спирто-бензольной смеси, легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛГП и ТГП), моносахаридного состава полисахаридов, пентозанов, лигнина, уроновых кислот, общего азота, связанных летучих органических кислот. Отдельные виды сырья характеризовали по качественному аминокислотному составу.

Установлено, что найденные величины объемных весов невелики и колеблются в пределах 51—220 г/л в зависимости от вида сырья. Показано, что увеличение объемных весов пленок, оболочек зерна возможно путем их дополнительного дробления в измельчающих машинах. Дана характеристика полученных помолов по величине объемных весов и степени полидисперсности.

Результаты анализа химического состава сырья представлены в процентах по отношению к абсолютно сухому сырью в таблицах 1, 2. По количественной характеристике химического состава пленки зерна овса, ячменя и ржи, пшеницы — представителей группы хлебных злаков — близки друг к другу и отличаются от пленок зерна проса, риса — представителей просовидных злаков, оболочек зерна гречихи — и гороха, сои — представителей гречишных и бобовых.

Общим для рассмотренного сырья является большое суммарное содержание углеводов, составляющие в случае пленок зерна овса — 76,13%, ячменя — 74,72%, проса — 66,05% и т. д. от общего сухого веса сырья.

Установлено, что поверхностные слои зерна содержат небольшое количество свободных моносахаридов (пленки риса

Таблица 1

## Химический состав пленок, оболочек зерна

Сырье	Влажность	Зола	Вещества, раст-ворим. в спирто-бензольн. смеси	Легко гидролизуемые углеводы	Трудно гидролизуемые углеводы	Пентозаны	Урсоловые кислоты	Пектиновые вещества	Лигнин	Сырой белок (N×6,25)
Пленки пшеницы . . . . .	8,56	14,23	2,68*	29,92	28,10	26,33	1,69	0,25	12,02	0,68
Пленки ржи . . . . .	8,50	9,60	4,33*	25,99	27,63	24,40	2,36	0,54	16,90	3,82
Пленки овса . . . . .	9,29,	6,60	2,43	39,55	36,58	29,40	4,41	0,03	13,20	2,01
Пленки ячменя . . . . .	10,35	6,75	2,35	34,81	39,91	23,85	5,05	0,46	12,43	2,77
Пленки проса . . . . .	9,91	11,21	2,57	27,05	39,00	21,70	3,52	0,70	17,33	2,30
Пленки риса . . . . .	9,48	16,01	3,04	24,39	36,30	20,50	3,06	0,84	17,90	2,29
Оболочки гречихи** . . . . .	10,72	1,50	1,08	32,95	29,92	25,10	6,30	0,42	31,07	2,08
Оболочки гороха** . . . . .	9,88	2,14	10,84*	17,46	55,34	16,35	16,74	2,10	5,80	4,78
Оболочки сои** . . . . .	11,21	3,81	13,86	19,10	45,62	16,77	16,06	1,01	4,10	12,69

\* Экстракцию проводили эфиром.

\*\* В оболочках гороха найдено крахмала 2,62%, в оболочках сои — 7,34%, в остальных видах сырья крахмал не найден.

Таблица 2.

## Химический состав отходов крупзаводов, мельниц

С ы р ь е	Влаж- ность	Зола	Вещества, раствори- мые в спирто- бензольной смеси	Легко- гидроли- зуемые углеводы	Трудно- гидроли- зуемые углеводы	Крахмал	Лигнин	Сырой белок (N×6,25)
Отходы мокрого шелушения зерна пшеницы . . . . .	10,20	3,72	—	47,65	19,10	19,82	7,80	11,25
Отходы переработки кукурузного зерна с отделением зародыша . . . . .	11,00	2,60	5,33	52,78	18,33	8,53	14,34	10,44
Лузга ячменя . . . . .	10,90	6,84	5,90	33,19	39,02	9,92	11,60	4,00
Мучка ячменя . . . . .	11,70	2,54	3,97	72,82	12,18	53,83	7,40	11,12
Лузга гречихи . . . . .	8,93	1,49	1,45	25,17	25,00	1,92	30,87	4,09
Мучка гречихи . . . . .	12,07	4,75	9,69	35,37	6,29	25,55	16,75	24,44
Кормовые отходы гречихи . . . . .	12,23	4,25	5,78	51,67	5,22	49,20	8,06	15,00

0,05%, овса — 0,03%) и спирторастворимых углеводов, распадающихся при гидролизе на ксилозу, арабинозу, глюкозу, галактозу и уроновую кислоту.

Основная часть углеводов сырья относится к полисахаридам: гемицеллюлозам и целлюлозе.

Для пленок зерна хлебных злаков характерно большее содержание ЛГП (пентозанов), достигающее 34,81—39,55%, уроновых кислот, меньшее — лигнина, пектиновых и минеральных веществ.

Оболочки зерна гречихи, относящиеся к семейству гречишных, по количественному химическому составу занимают промежуточное положение между пленками хлебных и просовидных злаков.

В сравнении с этими же двумя категориями сырья оболочки зерна гороха и сои содержат меньше зольных веществ, легкогидролизуемых полисахаридов, лигнина и больше веществ растворимых в эфире, трудногидролизуемых полисахаридов, уроновых кислот и азотистых соединений.

Для пленок и отходов мокрого шелушения зерна пшеницы, отходов переработки кукурузного и ячменного зерна характерно значительное количество полисахаридов и прежде всего ЛГП.

Проведенный сравнительный анализ пленок, оболочек, снятых с зерна, подвергнутого и неподвергнутого предварительной гидротермической обработке в условиях производственных режимов, показал, что воздействие тепла и влаги вызывает изменения химического состава поверхностных слоев зерна. После гидротермической обработки в пленках, оболочках снижается количество ЛГП и азотсодержащих веществ.

Качественный и количественный моносахаридный состав полисахаридов пленок, оболочек характеризовали методом хроматографии на бумаге гидролизатов этого сырья. Полученные данные приведены в таблице 3 в процентах по отношению к общему содержанию ЛГП.

Показано, что ЛГП пленок зерна как хлебных, так и просовидных злаков, а также гречихи, построены из *D*-ксилозы, *L*-арабинозы, *D*-глюкозы, *D*-галактозы, *D*-глюкуроновой кислоты при преимущественном содержании *D*-ксилозы. Ее количество в гидролизатах зависит от вида сырья и изменяется от 41,26% до 70,37%. Количественный моносахаридный состав ЛГП оболочек гречихи отличен от пленок хлебных и просовидных злаков меньшим содержанием *D*-ксилозы и *L*-арабинозы и большим *D*-глюкозы и *D*-галактозы.

Для гемицеллюлоз оболочек гороха и сои характерно большое содержание арабинозы, для гречихи и гороха — галактозы.

Для пленок овса, ячменя риса, гороха и сои характерно присутствие *L*-рамнозы. В исследуемом сырье не найдена

Моносахаридный состав легкогидролизуемых полисахаридов (% соотношения)

С ы р ь е	D— Ксилоза	L— Арабиноза	D— Глюкоза	D— Галактоза	Уроновые кислоты
Пленки пшеницы . . . . .	51,20	19,08	13,78	13,18	2,70
Пленки ржи . . . . .	50,10	22,12	14,05	10,97	2,79
Пленки овса . . . . .	68,70	11,08	7,80	7,67	4,55
Пленки ячменя . . . . .	70,37	11,16	10,29	3,43	4,73
Пленки проса . . . . .	69,18	17,21	7,74		4,99
Пленки риса . . . . .	64,97	10,66	9,91	11,40	1,08
Оболочки гречихи . . . . .	41,26	8,43	22,45	20,02	7,48
Оболочки гороха . . . . .	20,20	32,08	9,31	25,54	9,31
Оболочки сои . . . . .	36,33	20,51	19,92	9,11	13,92
Лузга гречихи . . . . .	63,03	4,24	16,36	4,85	11,50
Мучка гречихи . . . . .	7,61	5,82	79,20	6,27	1,12
Кормовые отходы гречихи . . . . .	6,40	5,60	83,36	1,87	2,64

Рамноза найдена в оболочках сои — 3,56%, гороха — 6,5%, Следы маннозы найдены в оболочках сои.

фруктоза, присутствие маннозы характерно для оболочек сои. ТГП пленок зерна пшеницы, овса, ячменя, проса, риса, оболочек гречихи построены из *D*-глюкозы, *D*-ксилозы и небольших количеств *L*-арабинозы; оболочек зерна кукурузы, пшеницы и ржи — из *D*-глюкозы и небольших количеств *D*-ксилозы.

В существующей литературе нет достаточных данных по характеристике азотосодержащих соединений поверхностных слоев зерна. Предполагая, что в их состав входят как свободные, так и связанные аминокислоты, мы провели методом качественной хроматографии на бумаге определение присутствия в экстрактах и гидролизатах исследуемого сырья свободных и связанных аминокислот. Установлено, что в состав азотосодержащих соединений пленок зерна овса, ячменя, проса, риса, оболочек зерна кукурузы и гречихи входят свободные и связанные аминокислоты. При этом состав связанных аминокислот примерно одинаков для всех видов рассмотренного сырья. Среди этих аминокислот идентифицированы: цистин, лизин, аргинин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, треонин, аланин, тирозин, валин, фенилаланин, лейцин.

Полученные данные указывают не только на кормовые достоинства азотосодержащих веществ, присутствующих в небольших количествах в поверхностных слоях зерна, но и на необходимость рассмотрения этих соединений, как добавочного источника азота и углерода при микробиологической переработке пленок, оболочек зерна и в качестве одного из активаторов процесса накопления биомассы дрожжей.

Было проведено определение качественного и количественного состава связанных летучих органических кислот, переходящих в растворы при переработке пленок, оболочек методом гидролиза. Идентификация этих соединений интересна не только теоретически, но и практически, так как эти соединения оказывают влияние на развитие микроорганизмов, например, кормовых дрожжей при использовании гидролизатов в качестве сред для их выращивания. Кроме того, возможно выделение кислот из гидролизатов при условии их достаточной концентрации. Для идентификации кислот применили параллельно четыре метода: проведение химических качественных реакций на каждую из кислот, микрокристаллоскопическую идентификацию, хроматографический анализ на бумаге, хроматографию на силикагелевой колонке.

Показано, что в результате как кислотной, так и щелочной обработки при температуре 100° пленок зерна, овса, проса, оболочек гречихи в гидролизаты переходят муравьиная и уксусная кислоты, а гороха и сои — муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты, причем поверхностные слои зерна различных культур содержат разные количества формильных и ацетильных группировок.

Скорости отщепления остатков летучих кислот для пленок, оболочек разного зерна различны, что видимо, определяется спецификой анатомической структуры данного вида сырья, особенностью построения его клеток и межклеточного пространства. Если растительная ткань очень плотна, то скорость проникновения в нее гидролизующей жидкости, диффузии образующихся органических кислот будет меньше, чем в случае более рыхлых и проницаемых тканей.

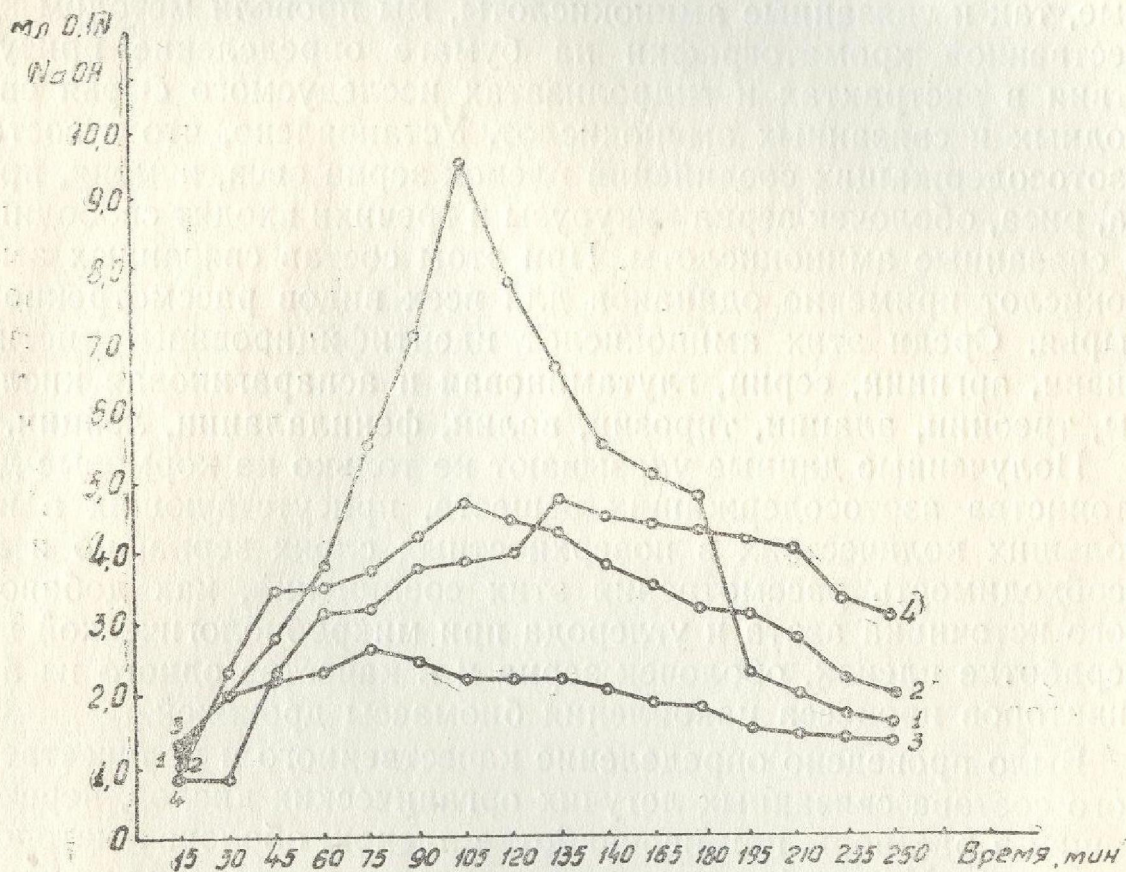


Рис. 1. Кинетика выхода летучих кислот.

1—пленки овса, 2—пленки проса, 3—оболочки гречихи, 4—пленки овса после вибропомола

При измельчении сырья, например, пленок зерна овса на вибромельнице, в результате разрушения специфики клеток, кинетика выхода кислот резко изменяется.

На рис. 1 кривая 1 показывает скорость выхода кислот при обработке пленок овса 0,2N раствором серной кислоты при 101°, кривая 4 — обработке этих же пленок, но уже после вибропомола, кривая 2 — неизмельченных пленок проса, кривая 3 — оболочек гречихи.

Методом спектрографического анализа проведено определение присутствия ряда элементов в золе пленок, оболочек зерна. Установлено, что для этого сырья характерно содержание кремния, алюминия, магния, железа, марганца, кальция, калия, натрия, титана, олова в соотношениях, зависящих от вида злака.

## II. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНАТОМИИ ПЛЕНОК ЗЕРНА ОВСА И ПРОСА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА

Понимание особенностей химических свойств основных веществ различного растительного сырья, в частности отношения полисахаридов пленок, оболочек к гидролизу, возможно в результате сопоставления строения молекул этих веществ, выяснения существования взаимосвязи между углеводами и другими компонентами данного сырья, характеристики особенностей анатомического строения этой растительной ткани.

Для выяснения причины различной гидролизуемости ЛГП пленок, оболочек зерна явилось необходимым рассмотрение анатомического строения этих тканей и количественной характеристики их основных элементов до и после гидролиза. В связи с этим, а также ввиду недостаточной исследованности анатомии поверхностных слоев крупяного зерна, нами были получены микросрезы пленок зерна овса — представителя хлебных злаков, зерна проса — просовидных злаков, проведено их микроскопирование и окраска отдельных веществ ткани. Были выделены из срезов и отдельные клетки. Дано описание и оценка размеров структурных элементов этих видов сырья. Показано, что цветочные пленки зерна овса и проса построены из морфологически различных тканей. На поперечном и продольных разрезах установлено присутствие пяти различных слоев.

Установлено, что при подобии расположения слоев и конфигурации клеток структурные элементы пленок овса и проса отличаются размером и характером сочленения. Пленки зерна проса в сравнении с пленками овса характеризуются меньшей толщиной, более плотной упаковкой слоев и более прочным типом их сочленения. В отличие от овса у пленок проса отсутствуют устьяца, что затрудняет диффузию воды.

Полисахариды и лигнин распределены в клетках пленок овса и проса неравномерно. Периферические части стенок клеток состоят в основном из лигнина и целлюлозы, внутренние из полисахаридов, преимущественно гемицеллюлоз.

При обработке пленок овса и проса раствором кислоты при нагревании в первую очередь разрушаются и растворяются ЛГП внутренней части полости клеток. В наибольшей степени распадаются наружный и внутренний эпидермис, при одновременном появлении и увеличении диаметров капилляров и ослаблений связей между отдельными слоями клеток пленок.

По отношению к воздействию раствора кислоты пленки проса более устойчивы, чем овса и деформируются в меньшей степени в первоначальный момент гидролиза, что, вероятно,

оказывает определяющее влияние на кинетику гидролиза ЛГП.

### III. СТРОЕНИЕ И КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА КСИЛАНОВ ПЛЕНОК ЗЕРНА

По данным анализа ЛГП пленок, оболочек зерна в основном состоят из *D*-ксилозы и *L*-арабинозы. В соответствии с работами Перлина, Адамса, Уистлера, именно эти моносахариды образуют макромолекулы уже исследованных ксиланов оболочек зерна и стебля пшеницы, кукурузных стержней. Следовательно, основную часть гемицеллюлоз исследуемого нами сырья составляет ксилан, а свойства ксилана, в основном, отражает свойства ЛГП, в частности их отношение к гидролизу.

Поэтому нами была дана характеристика макромолекул ксиланов пленок зерна овса, проса, риса, пшеницы, ячменя, ржи. Ксиланы последовательно извлекали из очищенного и обезжиренного сырья растворами щелочи по методике Вальдмана и очищали путем четырехкратного переосаждения посредством реактива Фелинга. Результаты анализа ксиланов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Характеристика ксиланов

Наименование ксилана	$[\alpha]_D^{17}$ град	—COOH %	M	СП
A — пленок пшеницы . . . . .	— 101,6	1,67	2 <sup>o</sup> 600	217
A — пленок ржи . . . . .	— 98,2	1,56	27000	206
A — пленок овса . . . . .	— 46,7	4,30	36600	277
B — пленок овса . . . . .	— 102,0	—	31300	237
C — пленок овса . . . . .	— 44,2	2,13	30300	229
A — пленок ячменя . . . . .	— 72,0	0,42	29500	223
A — пленок проса . . . . .	— 65,4	4,72	40700	308
B — пленок проса . . . . .	— 100,5	1,15	36500	276
C — пленок проса . . . . .	— 99,2	1,40	29300	222
A — пленок риса . . . . .	— 126,0	0,31	30500	231
B — пленок риса . . . . .	— 39,6	—	32800	249
C — пленок риса . . . . .	— 71,7	0,26	29000	220

В выделенных ксиланах были найдены следы зольных веществ, от 97% до 99% пентозанов. Ксиланы «А» пленок зерна хлебных и просовидных злаков, полученные в одинаковых условиях, неодинаковы. Они отличаются по всем показателям данной им характеристики.

Неоднородны и три фракции (A, B, C) ксиланов овса, проса, риса. Отрицательные величины удельного вращения показывают присутствие в ксиланах бета-связи между остатками моноз. Содержание карбоксильных групп, вероятно, в основ-

ном связано с наличием в макромолекулах глюкуроновой кислоты.

Количественный моносахаридный состав ксиланов был установлен путем хроматографии упаренных нейтрализованных гидролизатов. Полученные данные показаны в таблице 5.

Таблица 5  
Моносахаридный состав макромолекул ксиланов

Наименование ксиланов	ксилоза %	арабиноза %	глюкуроновая кислота, %	глюкоза %
A — пленок пшеницы . . . . .	86,96	0,73	4,60	8,02
A — пленок ржи . . . . .	73,20	21,00	5,00	< 1
A — пленок овса . . . . .	57,00	28,00	15,05	—
B — пленок овса . . . . .	72,00	28,00	—	—
C — пленок овса . . . . .	92,00	следы	7,90	—
A — пленок ячменя . . . . .	85,42	9,55	< 1	< 1
A — пленок проса . . . . .	53,12	33,10	14,05	—
B — пленок проса . . . . .	78,20	19,00	3,10	—
C — пленок проса . . . . .	56,35	33,00	15,02	—
A — пленок риса . . . . .	81,00	19,00	следы	—
B — пленок риса . . . . .	81,92	9,52	—	8,56
C — пленок риса . . . . .	92,31	7,69	следы	—

Ксиланы A, B, C пленок овса и проса, риса построены, в основном, из D-ксилозы и неоднородны как по качественному, так и по количественному составу моносахаридов. Ксилан A пленок зерна овса, проса, риса, пшеницы, ржи, ячменя — B, C — проса относятся к глюкуроноарабоксианам. Ксилан B пленок B и C — риса — к арабоксианам. C пленок овса — к глюкуроноксиланам.

Ксиланы «A», выделенные из пленок зерна хлебных и просовидных злаков, содержат относительно небольшое количество остатков глюкуроновой кислоты, максимально достигающее 14—15% в случае пленок овса и проса.

Сопоставление полученных нами данных с результатами работ Перлина, Монтгомери и Смита, Аспиналя и Фиррира, Аспиналя и Штургеона показали, что по составу звена ксиланы поверхностных слоев зерна резко отличаются от ксиланов ядра этого же зерна. Первые относятся к глюкуроноарабоксианам, последние — арабоксианам. Отсюда следует, что ксиланы одного и того же растения, входя в состав различных его анатомических частей, отличаются по строению макромолекулы и неоднородны.

В то же время, между ксиланами поверхностных слоев зерна и его стеблей имеется сходство: одни и другие относятся к арабоглюкуроноксиланам.

Неоднородность ксиланов была показана и в результате его фракционирования методом электрофореза, который про-

водили на аппарате ЭФА-II. Для этой цели была доработана описанная в литературе методика эксперимента. При рассмотрении электрофореграмм установлено, что ксилан А пленок овса и риса содержит две фракции, ксилан А пленок ячменя и проса — по три фракции. Количественное содержание в ксиланах отдельных фракций показано в таблице 6.

Таблица 6

Количественное содержание отдельных фракций в ксиланах

Наименование ксиланов	Соотношение фракций в %		
	1	2	3
Ксилан пленок овса	42	58	—
Ксилан пленок ячменя	31	42	27
Ксилан пленок проса	30	46	24
Ксилан пленок риса	49	51	—

Ксилан пленок риса в электрическом поле первоначально оказался неподвижным. После дополнительной очистки путем обработки водой при 50°, приведшей к удалению глюкозосодержащего полисахарида, установлена гетерогенность ксилана. В результате препаративного электрофореза, гидролиза и хроматографии показано, что менее подвижная фракция ксилана является полимером только ксилозы, более подвижная — глюкуроноарабоксианом. В водном растворе после экстракции ксилана установлено присутствие глюкана.

Степень разветвленности цепи ксиланов характеризовали методом периодатного окисления и путем гидролиза ксиланов и гемицеллюлоз в различных по жесткости условиях.

Судя по количеству молей  $\text{NaJO}_4$ , пошедших на окисление одного пентозного остатка полисахарида, молекулы ксиланов А и С пленок овса, А — проса сильно разветвлены. В молекулах этих соединений имеется около половины моносахаридных остатков, не окисляющихся периодатом, что связано с разветвлением цепи.

Менее разветвлена молекула ксилана С пленок овса, что объясняется отсутствием в ней остатков арабинозы.

На присутствие в молекуле ксилана боковых цепей, участков с различными по устойчивости к гидролизу связями, указали результаты гидролиза в условия, отличающихся по жесткости воздействия: водой в присутствии катионита КУ-1 в Н-форме, водным раствором 0,02н щавелевой кислоты, 0,2н раствором серной кислоты. При сопоставлении полученных данных кинетики гидролиза и анализа состава гидролизатов, показано, что остатки арабинозы отщепляются с большей скоростью, чем ксилозы и, следовательно, связь между арабинозой и ксилозой в макромолекуле менее прочна, чем



рассчитывали, пользуясь уравнениями  $K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$  величины констант скорости гидролиза. Полученные данные приведены в таблице, 7, где  $K$  — часовая константа скорости гидролиза,  $\gamma$  — температурный коэффициент.

Таблица 7

Гидролиз ксилана А

Время гидролиза, час	При 88°		При 98°		
	$PB, \%$	$K$	$PB, \%$	$K$	$\gamma$
Пленок пшеницы					
0,25	2,75	0,115	12,02	0,554	4,8
0,50	7,27	0,156	16,87	0,382	2,4
0,75	8,15	0,117	23,55	0,371	3,2
1,0	9,76	0,106	27,41	0,321	3,0
1,5	12,88	0,095	39,51	0,349	5,7
2,0	15,73	0,088	48,33	0,345	2,9
	Среднее:	0,112	Среднее:	0,353	3,5
Пленок ржи					
0,25	2,59	0,141	8,62	0,499	3,5
0,50	3,78	0,105	14,89	0,453	4,3
0,75	4,90	0,093	19,85	0,420	4,5
1,0	6,44	0,092	25,22	0,420	4,6
1,5	9,87	0,096	33,39	0,404	4,2
2,0	12,42	0,093	42,06	0,424	4,6
	Среднее:	0,096	Среднее:	0,424	4,4
Пленок овса					
0,25	9,04	0,332	26,67	1,070	3,2
0,5	11,97	0,225	36,25	0,768	3,4
0,75	16,23	0,206	48,01	0,732	3,6
1,0	22,18	0,217	59,24	0,737	3,4
1,5	33,99	0,237	74,93	0,718	3,0
2,0	37,58	0,201	86,94	0,727	3,6
	Среднее:	0,217	Среднее:	0,736	3,4
Пленок ячменя					
0,25	10,21	0,431	23,72	1,082	2,8
0,50	14,74	0,320	37,22	0,931	2,9
0,75	20,00	0,300	52,07	0,981	3,3
1,0	26,17	0,303	57,47	0,855	2,8
1,5	37,41	0,312	62,99	0,663	2,1
2,0	43,11	0,282	68,68	0,581	2,1
	Среднее:	0,303	Среднее:	0,842	2,8
Пленок проса					
0,25	11,96	0,444	24,91	0,985	2,2
0,5	12,73	0,238	35,83	0,758	3,0
0,75	16,79	0,213	46,74	0,752	3,6
1,00	25,00	0,248	58,13	0,717	2,9
1,50	32,91	0,228	75,73	0,732	3,2
2,00	38,69	0,208	87,61	0,757	3,5
	Среднее:	0,227	Среднее:	0,739	3,1

Время гидролиза, час	При 88°		При 98°		
	<i>PV</i> , %	<i>K</i>	<i>PV</i> , %	<i>K</i>	$\gamma$

## Пленок риса

0,25	11,92	0,508	18,45	0,840	1,6
0,50	13,14	0,282	22,86	0,519	1,8
0,75	14,79	0,211	28,73	0,452	2,1
1,00	16,70	0,183	42,54	0,554	3,0
1,50	19,87	0,148	52,45	0,496	3,4
2,00	24,91	0,147	62,79	0,495	2,8
	Среднее:	0,194	Среднее:	0,50 <sup>3</sup>	2,6

Примечание: Средние величины в таблице 7 рассчитаны для показателей, полученных при гидролизе в течение 0,5—2,0 часов.

Величины *K*—гидролиза ксиланов как при 88°, так и 98° не постоянны и уменьшаются по мере увеличения времени нагревания.

Наибольшее значение скорость гидролиза получает в первоначальный промежуток времени. Это возможно объяснить тем, что связи между остатками моносахаридов: *D*-ксилопиранозы, *L*-арабофуранозы и *D*-глюкуроновой кислоты, не одинаковы по своей устойчивости к гидролизу.

В наибольшем количестве в ксилане представлена связь между 1 и 4-м углеродными атомами ксилозных остатков, в меньшем — связи между 3-м углеродным атомом ксилозы и 1-м углеродным атомом арабинозы, 3-м атомом углерода ксилозы и 1-м глюкуроновой кислоты. Среди этих связей наименее устойчива к гидролизу связь ксилоза—арабиноза.

Отсюда следует, что определяемая величина *K*-скорости гидролиза ксилана отражает суммарное соотношение скоростей деструкции макромолекулы на нескольких участках.

В первую очередь с наибольшей скоростью отщепляются от основной цепи арабинозные остатки, что дает наибольшее значение величины *K*.

Основная цепь полимера гидролизуется в нескольких точках, что дает декстрины и олигосахариды. Связь ксилозы с глюкуроновой кислоты наиболее устойчива к гидролизу, поэтому в растворе накапливаются олигосахариды типа альдобиноновых кислот.

На величину *K*—гидролиза оказывает влияние и то, что ксиланы исследуемого сырья неоднородны и состоят из макромолекул различного вида.

Величины *K*—гидролиза ксиланов зерна различных культур не одинаковы, хотя и близки между собой. Это, видимо, обуславливается различным соотношением остатков арабинозы и глюкуроновой кислоты в разветвленной части молекул.

В тех случаях, когда строение звена полимера идентично (ксиланы пленок овса и проса), расхождение между величинами  $K$ —гидролиза достигает минимального значения.

Величины температурных коэффициентов реакции гидролиза ксиланов изменяются в интервале 2,6—4,2, достигая наибольшего значения для ксилана пленок зерна ржи. Величины энергии активации реакции гидролиза основной части цепи ксиланов равны для пленок пшеницы — 32200; ржи — 38200, овса — 32200; ячменя — 25400; проса — 29700; риса — 28100.

#### IV. ГИДРОЛИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОЛИЗАТОВ

##### 1. Гидролиз разбавленными растворами минеральных кислот

###### а) Влияние природы сырья

Одним из важнейших свойств полисахаридов является реакция гидролиза, определяющая возможность переработки растительного сырья в простые сахара и продукты их дальнейшего превращения. Поэтому нами выяснялись: 1) сравнительная способность ЛГП и ТГП исследуемого сырья к гидролизу, 2) причины, определяющие различную гидролизуемость ЛГП, 3) влияние условий реакции на кинетику гидролиза ЛГП, 4) оптимальные условия гидролиза ЛГП разбавленными растворами кислот одноступенчатым методом, наиболее вероятным при работе простейших гидролизных установок.

Гидролиз полисахаридов проводили по методике Шаркова. Гидролизаты характеризовали по содержанию восстанавливающих сахаров ( $PV_t$ ), «инвертированных» сахаров ( $PV_{t_1}$ ), величине  $\Delta PV = PV_{t_1} - PV_t$ , примерно определяющей количество декстринов в растворе. Полученные данные гидролиза ЛГП пленок, оболочек приведены в таблице 8. Были также проведены опыты по гидролизу отходов переработки кукурузного зерна и отходов ячменозавода.

Показано, что как по отношению к исходному количеству гидролизуемого сырья, так и к содержанию в нем ЛГП выходы  $PV_{t_1}$  и  $PV_t$ , полученные в одинаковых условиях, различны для разного сырья. Наименьшие выходы  $PV$  и скорости гидролиза характерны для ЛГП оболочек гречихи. С большей скоростью деструктируются гемицеллюлозы пленок зерна проса и риса — представителей просовидных злаков и еще с большей — пленки овса и ячменя, пшеницы и ржи — представители хлебных злаков.

Отсюда следует, что особенностью гемицеллюлоз поверхностных слоев зерна хлебных и просовидных злаков, семейства гречишных и бобовых, является их различное отношение к водным растворам кислот.

Таблица 8

Гидролиз и растворение легкогидролизуемых полисахаридов при  
воздействии 0,2н серной кислотой при 101°, M=10

Наименование сырья	15 мин		30 мин		60 мин		120 мин		180 мин		240 мин	
	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>
Пленки пшеницы . . . . .	8,25	24,97	10,90	28,03	16,53	33,29	25,19	37,45	31,76	39,97	36,25	42,80
Пленки ржи . . . . .	2,36	5,77	4,89	9,17	8,56	15,80	15,80	22,38	20,69	25,01	22,38	24,40
Пленки овса . . . . .	3,58	8,62	6,67	17,48	17,35	28,91	28,13	35,18	35,18	36,65	36,52	35,42
Пленки ячменя . . . . .	5,89	12,06	7,83	14,22	14,19	25,42	21,18	29,44	29,84	32,82	32,93	33,88
Пленки проса . . . . .	1,79	4,58	2,71	6,05	6,27	10,82	10,82	15,18	14,71	17,89	18,97	20,68
Пленки риса . . . . .	1,81	3,52	2,62	4,64	4,68	8,26	9,26	12,38	12,98	16,28	15,06	16,24
Оболочки гречихи . . . . .	1,80	3,01	2,83	4,55	4,20	6,69	7,80	10,80	10,96	14,31	13,65	16,40
Оболочки гороха . . . . .	4,26	9,07	6,78	11,68	6,84	13,04	8,69	15,82	10,00	16,00	11,00	18,30
Оболочки сои . . . . .	6,70	17,07	7,00	17,01	9,33	19,56	10,97	20,53	12,60	23,03	15,44	23,54
Отходы переработки кукурузного зерна . . . . .	17,40	24,92	23,00	39,69	40,80	46,28	50,19	49,95	52,23	54,73	52,70	52,5
Ворох (смесь пленок пшеницы соломы и сорной растительности) . . . . .	4,25	34,22	7,37	39,15	10,08	41,45	16,50	43,57	20,88	45,34	23,90	46,10

Для ряда видов сырья при нагревании с 0,2н раствором серной кислоты при температуре  $101^{\circ}$  возможно получение высоких выходов  $PV_t$ : равное в случае отходов кукурузного зерна 52,70%, лузги ячменя — 28,53%, мучки ячменя — 50,76%. Их переработка целесообразна путем низкотемпературного гидролиза по упрощенной технологии, отличающейся от принятой на современных гидролизных заводах.

Скорость гидролиза и растворения ЛГП исследуемого сырья характеризовали по величине констант гидролиза и растворения каждой 10% фракции деструктирующих полисахаридов по методике, предложенной Корольковым, Парамоновой и Хо Юань Лу.

Полученные данные (см. табл. 9) показали, что величины  $K_g$  и  $K_p$  (константы гидролиза и растворения) непостоянны и изменяются в зависимости от вида сырья и глубины гидролиза.

При гидролизе гемицеллюлоз пленок овса первые 10% ЛГП расщепляются с несколько большей скоростью, чем последующие 10%; затем скорость распада постепенно увеличивается, достигая максимума при разрушении фракции 70—80%.

Аналогичная картина характерна для гидролиза ЛГП пленок ячменя, проса, риса, оболочек гречихи, однако максимум характерен для фракции 30—40%.

Иначе изменяется скорость растворения ЛГП в этих же условиях. Она достигает максимального значения при растворении фракции 40—50% для пленок овса, первых 10%, а затем фракции 40—50% для пленок ячменя, постепенно уменьшается в случае пленок проса и риса и относительно стабильна при растворении фракций 20—50% для гречихи.

Во всех случаях скорость растворения декстринов больше скорости их гидролиза, но соотношение между этими скоростями различно, что и определяет разный характер динамики накопления декстринов в гидролизатах (см. рис. 2).

Одновременно характеризовали изменение концентрации кислоты в процессе гидролиза гемицеллюлоз (методом потенциометрического титрования и параллельно путем определения катализирующей способности раствора кислоты — до и после обработки ею исследуемого сырья — по отношению к раствору сахарозы), доброкачественности гидролизатов, содержанию в них фурфурола и органических летучих кислот.

#### б) О причинах различной гидролизуемости ЛГП

Различие в кинетике гидролиза ЛГП растительного сырья может обуславливаться рядом факторов: 1) особенностями строения гемицеллюлоз и прежде всего ксиланов, образующих основную часть этих полисахаридов; 2) спецификой анатомии

## Кинетика воздействия 0,2н раствора серной кислоты на ЛГП при температуре 101°С, М=10

С ы р ь е	Ф р а к ц и и, %									
	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	
	$K_G \times 10^2$ —константа скорости гидролиза									
Пленки овса . . . . .	0,809	0,784	0,890	1,028	1,012	1,114	1,304	1,620	1,384	
Пленки ячменя . . . . .	1,051	0,736	0,669	0,701	0,792	0,892	1,196	1,620	2,036	
Пленки проса . . . . .	0,438	0,406	0,417	0,441	0,467	0,587	0,574	—	—	
Пленки риса . . . . .	0,421	0,316	0,393	0,441	0,434	0,372	—	—	—	
Оболочки гречихи . . . . .	0,319	0,250	0,243	0,261	0,256	—	—	—	—	
	$K_p \times 10^2$ —константа скорости растворения									
Пленки овса . . . . .	1,504	1,810	1,910	2,374	2,605	2,477	2,392	1,687	1,259	
Пленки ячменя . . . . .	1,752	1,471	1,910	1,817	2,802	2,786	2,392	1,227	1,237	
Пленки проса . . . . .	1,314	0,840	0,742	0,671	0,434	0,359	—	—	—	
Пленки риса . . . . .	0,876	0,736	0,556	0,551	0,596	0,506	—	—	—	
Оболочки гречихи . . . . .	0,725	0,359	0,318	0,351	0,357	0,164	—	—	—	

растительной ткани; 3) наличием химической связи между ЛГП и другими компонентами растительного сырья.

В предыдущем разделе этой работы было показано, что строение ксиланов пленок зерна овса и проса, скорости их гидролиза в одинаковых условиях близки и, следовательно, строе-

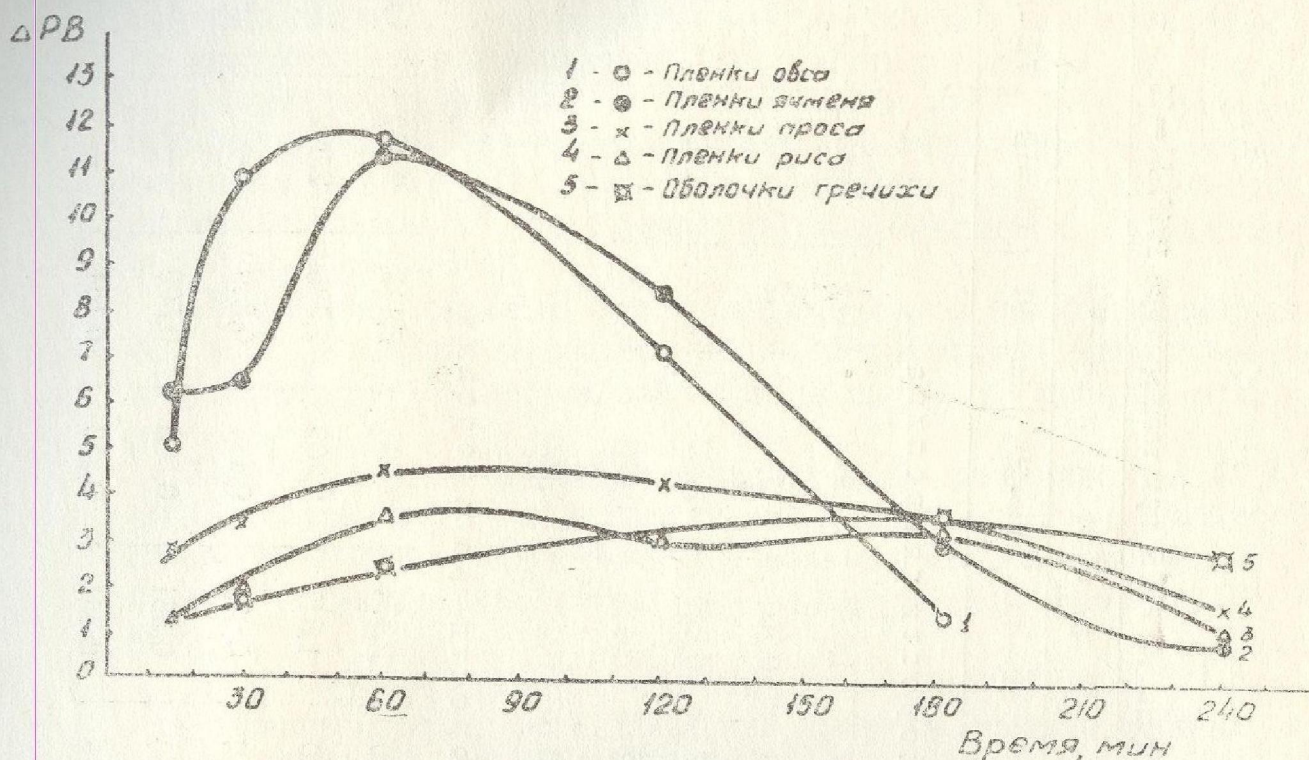


Рис. 2. Изменение количества декстринов и олигосахаридов в растворе при гидролизе 0,2н  $H_2SO_4$  при  $t^\circ 101^\circ$ .

ние макромолекул ксиланов не может служить фактором, определяющим основное различие в кинетике гидролиза ЛГП.

Для выяснения влияния — специфики анатомии пленок были поставлены опыты по 1) сравнительному рассмотрению изменений, происходящих в анатомическом строении сырья в процессе гидролиза; 2) по характеристике гидролиза «сырых» гемицеллюлоз, т. е. извлеченных из сырья раствором щелочи и осажденных из нейтрализованного раствора метиловым спиртом без дополнительной очистки.

Установлено, что благодаря более плотной упаковке и меньшим размерам клеток, повышенной плотности сочленения клеток, своеобразному распределению лигнина и полисахаридов, пленки зерна проса менее проницаемы для воды и катализатора гидролиза в сравнении с пленками овса, что видимо, в основном и определяет меньшие скорости гидролиза, характерные для пленок просовидных злаков, представителей бобовых и гречишных в сопоставлении с хлебными злаками.

Показано, что выделение «сырых» гемицеллюлоз из клеток пленок, оболочек зерна, т. е. устранение влияния специфики анатомии, резко увеличивает скорость гидролиза ЛГП.

Следовательно, основной причиной различной гидролизую-

мости ЛГП пленок, оболочек зерна является специфика их анатомического строения, своеобразие размещения и упаковки гемицеллюлоз в клеточных стенках.

### в) Влияние природы кислоты

Существование зависимости скорости гидролиза от природы кислоты, степени ее диссоциации определило целесообразность проведения гидролиза гемицеллюлоз исследуемого сырья растворами различных минеральных кислот одинаковой нормальности. Кроме воздействия 0,2н серной кислоты, исследовали кинетику гидролиза ЛГП 0,2н растворами соляной и азотной кислот (см. табл. 10—11). Показано, что скорости гидролиза и растворения ЛГП пленок, оболочек при воздействии растворов соляной кислоты больше соответствующих скоростей при обработке раствором серной кислоты, а величины  $K_G$  и  $K_p$  изменяются своеобразно в зависимости от вида сырья. Характер изменения константы скорости гидролиза ЛГП в зависимости от глубины гидролиза растворами серной и соляной кислот имеют примерно одинаковый характер.

В первоначальный момент гидролиза  $K_G$  для азотнокислых растворов больше, чем солянокислых. С увеличением времени нагревания ее величина уменьшается и становится меньше  $K_G$  растворов соляной кислоты. Это, вероятно, связано с параллельно протекающим окислительным воздействием азотной кислоты.

При применении 0,2н раствора соляной кислоты и  $t^\circ = 100^\circ$  получены значительные выходы  $PV_t$ , указывающие на нецелесообразность переработки таких видов сырья как пленки пшеницы, овса, ячменя, отходы мокрого шелушения зерна пшеницы, отходы зерна кукурузы методом высокотемпературного гидролиза.

Доброкачественность полученных гидролизатов велика, но зависит от природы сырья и глубины гидролиза.

### г) Влияние концентрации кислоты на процесс гидролиза

Было рассмотрено воздействие растворов серной, соляной и азотной кислот различных концентраций на гидролиз ЛГП пленок, оболочек (см. таблицу 12, где в качестве примера приведены данные по гидролизу 0,1н  $H_2SO_4$ ). Показано, что деструкция ЛГП исследуемого сырья и их растворение пропорциональны увеличению жесткости воздействия, причем выходы  $PV_t$  и  $PV_{t_1}$  изменяются, примерно, одинаково как для серной, так и для соляной кислот.

Накопление декстринов в растворе зависит от концентрации раствора кислоты, времени нагревания и природы сырья.

С увеличением концентрации растворов азотной кислоты при ее воздействии на пленки, оболочки, наряду с процессом гидролиза, идет окисление углеводов и нитрование лигнина,

Кинетика гидролиза фракций ЛГП (0,2н соляная кислота, температура 101°, M=10)

С ы р ь е	Ф р а к ц и и, %								
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90
$K_G \times 10^2$ — константа скорости гидролиза ЛГП									
Пленки овса . . . . .	1,752	1,961	2,216	2,204	2,276	2,779	3,588	4,499	1,978
Пленки ячменя . . . . .	1,752	2,353	1,908	2,204	2,594	2,229	1,795	1,910	—
Пленки проса . . . . .	1,051	1,307	1,484	1,928	1,655	2,025	2,050	2,025	1,731
Пленки риса . . . . .	1,752	0,980	1,028	1,187	0,759	0,858	0,683	0,389	—
Оболочки гречихи . . . . .	0,876	0,840	0,742	0,771	0,868	0,969	0,844	0,274	—
$K_p \times 10^2$ — константа скорости растворения ЛГП									
Пленки овса . . . . .	2,628	5,882	6,678	5,142	6,070	5,572	4,784	2,532	1,332
Пленки ячменя . . . . .	3,504	3,921	4,452	3,857	4,553	4,458	2,050	1,985	—
Пленки проса . . . . .	3,504	2,941	2,671	2,264	2,276	1,858	1,550	1,500	0,989
Пленки риса . . . . .	5,257	3,921	1,484	0,857	0,759	0,437	0,254	—	—
Оболочки гречихи . . . . .	1,752	1,681	1,336	1,402	1,401	0,8 6	0,718	0,764	—

что приводит к получению моноз, продуктов их окисления, полуцеллюлозы, а после дополнительной щелочной обработки — целлюлозы.

Учитывая возможность комплексной переработки пленок, оболочек зерна на моносахариды и целлюлозу, нами была дана первоначальная характеристика окисления и делигнификации пленок, оболочек зерна, как результата воздействия на сырье растворов азотной кислоты, а затем щелочи.

Таблица 11  
Константы скорости гидролиза ЛГП 0,2н растворами различных кислот.

Время гидролиза, час	K гидролиза ЛГП пленок:								
	овса			проса			риса		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,25	0,968	1,369	0,370	0,507	0,912	0,118	0,764	0,535	0,308
0,50	1,406	1,495	0,370	0,834	0,724	0,211	0,580	0,664	0,227
1,00	1,874	1,505	0,577	0,991	0,983	0,264	0,651	0,664	0,213

Установлено, что при обработке пленок, оболочек разбавленными растворами азотной кислоты при температуре 100° в различные промежутки времени, в результате гидролиза и окисления, количество  $PV_1$  в гидролизатах увеличивается до определенного предела, а затем уменьшается. Одновременно возрастает количество органических кислот в гидролизате и карбоксильных групп в целлолигнине.

При воздействии раствора азотной кислоты и щелочи на пленки, оболочки наблюдается выделение целлюлозы и ее частичная деструкция. Оптимальными условиями выделения целлюлозы является нагревание сырья при 100° с 1—3% растворами азотной кислоты, а затем с 3% раствором едкого натра с последующей отбелкой раствором хлорной извести и кислоткой. Выход целлюлозы при этом в зависимости от вида сырья составляет 28—39%.

Отбеленная азотно-щелочная целлюлоза отличается небольшим содержанием зольных веществ, значительным — альфа-целлюлозы и может быть использована, как показала проверка, проведенная УкрНИИБом, Московским научно-исследовательским институтом пластмасс и ЦНИИБом, для получения карбоксиметилового эфира, в качестве наполнителя пластических масс, в качестве компонента бумажной композиции в сочетании с сульфитной целлюлозой.

По способности к гидролизу азотно-щелочная целлюлоза пленок, оболочек зерна мало отличается от целлюлозы ели и хлопковой шелухи.

#### д) Влияние температуры на гидролиз полисахаридов

Гидролиз полисахаридов пленок, оболочек проводили при  $t^\circ = 100^\circ, 133^\circ, 164^\circ$  0,02н раствором и при  $t^\circ = 120^\circ, 130^\circ, 140^\circ,$

Гидролиз полисахаридов 0,1n раствором серной кислоты при температуре = 101°, M=10

Таблица 12

С ы р ь е	15 мин		30 мин		60 мин		120 мин		180 мин		240 мин	
	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>	PV <sub>t</sub>
Пленки пшеницы . . . . .	2,99	6,67	3,84	9,64	6,67	7,05	13,39	24,37	19,02	28,51	23,86	30,07
Пленки ржи . . . . .	1,80	3,70	2,70	6,50	5,80	10,70	9,10	17,20	13,60	19,20	18,40	23,20
Пленки овса . . . . .	1,73	5,46	2,66	7,72	4,64	13,27	9,72	26,73	15,07	35,33	22,68	38,87
Пленки ячменя . . . . .	2,78	5,95	3,40	7,41	4,55	9,87	7,62	15,89	12,39	23,29	17,31	28,80
Пленки проса . . . . .	0,99	3,74	1,64	5,46	2,59	7,69	4,54	9,52	6,76	11,98	8,47	13,32
Пленки риса . . . . .	1,01	1,82	1,30	2,42	1,95	3,50	3,84	6,62	5,14	8,53	6,65	10,46
Оболочки гречихи . . . . .	0,80	1,79	1,09	2,31	1,41	3,01	2,29	4,77	2,93	6,06	3,84	7,83
Оболочки гороха* . . . . .	2,30	9,40	4,00	10,20	6,20	12,00	6,90	12,70	9,10	14,00	9,90	14,80
Оболочки сои . . . . .	4,62	13,89	4,62	15,80	6,16	16,19	8,23	16,46	9,95	17,61	11,05	20,74
Лузга гречихи . . . . .	0,95	4,29	1,28	4,51	2,00	6,38	2,70	7,85	3,44	9,35	4,29	10,65
Мучка гречихи . . . . .	1,83	29,88	2,52	36,04	3,14	38,67	3,70	39,99	4,51	40,39	4,79	38,67
Кормоотходы гречихи . . . . .	1,14	45,09	2,03	48,65	4,10	52,32	6,13	55,31	8,12	56,20	10,26	57,18

\* Ввиду незначительных выходов при гидролизе 0,1n серной кислоты, гидролиз вели 0,1n соляной кислотой.

150°, 160°, 170° — 0,1н раствором серной кислоты. Показано, что с увеличением температуры в интервале от 100° до 170° скорость гидролиза полисахаридов исследуемого сырья возрастает. С увеличением времени нагревания в этих условиях выходы *PВ* растут, достигая максимума, что связано с вторичным процессом распада образующихся моносахаридов.

Полный гидролиз *ЛГП* пленок, оболочек возможен при воздействии 0,02н раствора серной кислоты при температуре = 164°. Процесс накопления в гидролизатах декстринов и олигосахаридов зависит от температуры и вида сырья. Одновременный гидролиз *ЛГП* и *ТГП* одноступенчатым методом при повышенной температуре не приводит к хорошим выходам *PВ*.

Одноступенчатый метод целесообразно использовать только при переработке гемицеллюлоз этого сырья.

#### *е) Влияние механического измельчения на гидролиз полисахаридов*

В предыдущих разделах было показано, что основной причиной различной гидролизуемости *ЛГП* пленок, оболочек зерна является различие в анатомической структуре, в характере клеток, плотности их упаковки и специфике распределения основных компонентов — углеводов, лигнина — в клеточных стенках. Отсюда следует, что увеличение скорости гидролиза *ЛГП* исследуемого сырья возможно за счет разрушения структуры сырья, его клеток путем, например, механического дробления.

Для измельчения пленок, оболочек были выбраны три различных аппарата, отличающиеся принципом воздействия измельчающей поверхности на сырье: 1) дисковая мельница. Измельчение на ней производится за счет растирания, скалывания продукта при воздействии на частицу двух поверхностей; 2) дробилка колхозная универсальная (ДКУ-2), являющаяся одним из вариантов молотковой дробилки. Первичным фактором разрушения в ней является удар; 3) вибрационная мельница М-50. В ней сочетаются принципы измельчения ударом с растиранием.

Помолы сырья, полученные в различных условиях оценивали по степени дисперсности и обрабатывали раствором серной кислоты при 100° в различное время, характеризуя кинетику гидролиза полисахаридов. Установлено, что воздействие растиранием и скалыванием в сравнении с сочетанием удара с растиранием менее пригодно для увеличения степени дисперсности пленок, оболочек зерна при его механическом измельчении и в меньшей степени способствуют увеличению скорости гидролиза полисахаридов.

Частичное или полное разрушение анатомической структуры сырья, увеличение его общей поверхности за счет механи-

ческого измельчения повышает скорость гидролиза ЛГП пленок, оболочек. Скорость гидролиза возрастает в ряду для помолов, полученных при применении следующих аппаратов: дисковой мельницы, молотковой дробилки, вибромельницы.

Путем исследования изменения величин молекулярных весов показано, что увеличение скорости гидролиза ЛГП пленок, оболочек, предварительно подвергнутых вибропомолу, связано не только с разрушением анатомической структуры сырья, но и с механической деструкцией макромолекул гемицеллюлоз.

### *ж) Влияние на гидролиз величины гидромодуля*

В связи с целесообразностью определения возможности снижения расхода кислоты при гидролизе, реальностью скармливания скоту целлолигнина и углеводов с минимальным содержанием воды, были поставлены опыты по выяснению степени влияния снижения величины гидромодуля на скорость гидролиза. Параллельно для сравнения и проверки вероятности совместного использования различных видов сырья проводили гидролиз кукурузных стержней, дробленых на ДКУ-2.

Установлено, что при гидролизе пленок, оболочек зерна, кукурузных стержней 0,1—0,05н растворами соляной кислоты при 100°, модуле 3—10 образуется от 1,02 до 34,92% моно- и олигосахаридов.

Снижение модуля и концентрации кислоты уменьшает, а увеличение времени гидролиза повышает скорость процесса.

Гидролиз полисахаридов изученного сырья возможен при гидромодуле 1,0—0,25 однонормальным раствором соляной кислоты. При этом получают гидролизаты, содержащие до 16—17%  $PV_+$ .

На скорость гидролиза при модуле 1 не оказывает существенного воздействия степень механического перемешивания сырья и кислоты, время экстракции  $PV$  водой. Полученные гидролизаты не нуждаются в «инвертировании», С увеличением температуры нагревания скорость гидролиза ЛГП изменяется различно в зависимости от вида сырья.

### *з) Характеристика моносахаридного состава полученных гидролизатов, кинетика, переход в раствор моносахаридов*

Сложность состава полисахаридов исследуемого сырья, отличающихся различной устойчивостью к гидролизу, определила целесообразность характеристики моносахаридного состава полученных гидролизатов, кинетики накопления в них простых сахаров и, следовательно, последовательности деструкции макромолекул углеводов.

Показано, что в мягких условиях гидролиза вне зависимости от характера сырья в первоначальный момент нагревания, в различных количествах, в растворе накапливается только L-арабиноза. Одновременно в гидролизаты переходят и декст-

рины, олигосахариды, построенные из арабинозы, ксилозы, глюкозы, галактозы и уроновой кислоты. Так как по полученным ранее данным ксиланы рассмотренного сырья построены только из арабинозы, ксилозы и глюкуроновой кислоты, то появление арабинозы связано с деструкцией боковых цепей макромолекул ксиланов, а присутствие глюко- и галактодекстринов указывает на содержание в пленках, оболочках глюкана и галактана. Устойчивость декстринов к гидролизу различна. Менее устойчивы декстрины ксилана и глюкана, более — галактана.

В случае гидролиза ксилана идет, с одной стороны, отщепление арабинозных остатков разветвленной части макромолекулы, а с другой — разрушение основной ксилозной цепи, протекающее в более жестких условиях деструкции.

В более жестких условиях пентозного гидролиза скорость деструкции всех полисахаридов, образующих гемицеллюлозы, увеличивается и в гидролизатах одновременно накапливаются все моносахариды, хотя и в различных соотношениях. Кинетика накопления моносахаридов при гидролизе гемицеллюлоз пленок овса и риса 0,2н раствором серной кислоты при температуре 100°: 1) ксилоза, 2) арабиноза, 3) галактоза, 4) глюкоза, 5) уроновая кислота, 6) олигосахарид, показана на рис. 3 и 4.

## 2. Гидролиз водой в отсутствие минеральных кислот

Для создания гидролизно-дрожжевых установок малой мощности, для получения углеводной патоки представляет большой интерес проведение гидролиза в отсутствие минеральных кислот. В результате этих опытов нами было установлено, что в интервале 100—150° нагревание пленок, оболочек зерна с водой не приводит к выходам  $PB$ , достаточным для экономически целесообразной их переработки этим путем. Полученные при 164° выходы  $PB$  представляют интерес для рассмотрения. Так, через 240 мин. нагревания в этих условиях выходы  $PB_t$  и  $PB_{t_1}$  для пленок овса соответственно равны 9,22% и 41,65%, ячменя — 7,42% и 21,00%, проса — 7,20 и 17,40 и т. д.

Показано, что величины констант скорости растворения полисахаридов пленок, оболочек и характер накопления декстринов в растворах зависят от вида сырья. С наибольшей скоростью декстрины накапливаются в гидролизатах пленок хлебных злаков, с меньшей — просовидных.

Оболочки гречихи занимают промежуточное положение.

Наряду с минеральными и органическими кислотами источником ионов водорода могут быть и катиониты. Для оценки кинетики гидролиза гемицеллюлоз исследуемого сырья в этих условиях пленки, оболочки нагревали с водой в присутствии

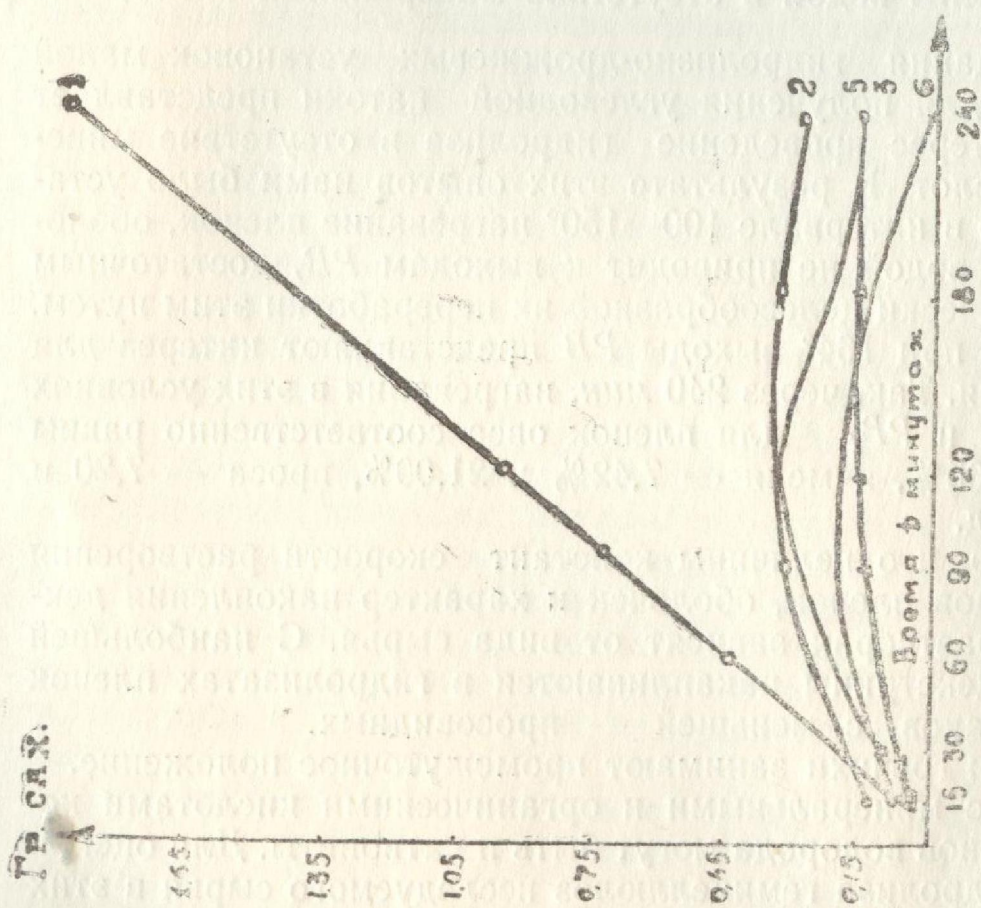


Рис. 3. Кинетика накопления моносахаридов в растворе (абсолютные значения) при гидролизе гемицеллюлоз пленок овса:

1—ксилоза, 2—арабиноза, 3—галактоза, 5—урононовая кислота, 6—олигосахарид

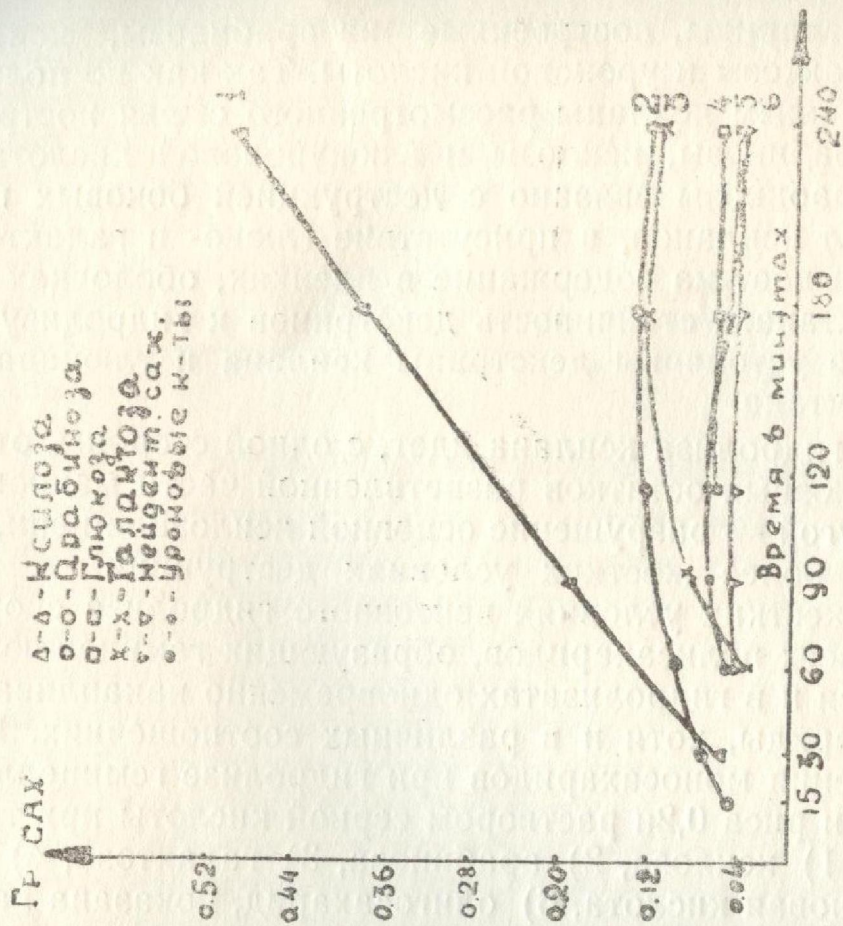


Рис. 4. Кинетика накопления моносахаридов в растворе (абсолютные значения) при гидролизе гемицеллюлоз пленок риса:

1—ксилоза, 2—арабиноза, 3—галактоза, 4—глюкоза, 5—урононовая кислота, 6—олигосахарид.

измельченного катионита КУ-1 в *H*-форме. Рассмотрено влияние природы сырья, величины времени, температуры нагревания и количества катионита, приходящегося на единицу веса гидролизуемого сырья, на кинетику выхода сахаров.

### 3. Гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов

Гидролиз проводили путем нагревания целлолигнина (полученного после удаления ЛГП) с 10% раствором серной кислоты при 100° по методике Шаркова. Установлено, что ТГП пленок, оболочек зерна построены как из глюкозы, так и небольших количеств ксилозы и арабинозы.

Найденные величины констант гидролиза ТГП не постоянны и уменьшаются с увеличением времени гидролиза, стабилизируясь на 5—6-м часу нагревания. Величина, характеризующая отношение констант гидролиза ТГП пленок, оболочек зерна и древесины, изменяется в процессе гидролиза и через 30 мин нагревания при 120° равна 2,06—4,62, а после 6 часов — 0,94—1,25.

## V. ВЫРАЩИВАНИЕ КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ НА ГИДРОЛИЗАТАХ ПЛЕНОК, ОБОЛОЧЕК ЗЕРНА

Растительные отходы сельского хозяйства, в частности, пленки, оболочки зерна территориально наиболее близки к животноводческим фермам и должны, в первую очередь, рассматриваться как кормовой резерв. Однако кормовые достоинства пленок, оболочек зерна невелики и необходимо их повышение путем частичного или полного преобразования в такие концентрированные корма как кормовые дрожжи, углеводо-белковый корм.

Для выяснения степени эффективности использования того или иного сырья в гидролизно-дрожжевой промышленности необходима постановка опытов выращивания кормовых дрожжей на новых гидролизатах и их характеристика.

Такие исследования нами были проведены и показано, что гидролизаты исследуемого сырья являются хорошими средами для производства кормовых дрожжей. Наилучшими видами сырья для этой цели являются: весь комплекс отходов гречезаводов, отходы «мокрого» шелушения зерна пшеницы, отходы переработки зерна кукурузы, пленки овса, оболочки гороха и сои. Показано, что наилучшими штаммами из 11 изученных для переработки пентозных гидролизатов исследуемого сырья служат КР-9-в и СД-5 рода *Candida*, дающие выход дрожжевой массы по отношению к использованным  $PV_t$ , например, для гидролизатов пленок овса и проса 70,1—60,9%, с содержанием общего азота 7,36—7,81%, что составляет 266—149 кг сухих дрожжей на одну тонну исходного сухого сырья.

Аналогично найдено, что из кукурузных оболочек возможно получение 253 кг дрожжей в мягких условиях гидролиза (см. табл. 13). Такие выходы дрожжей на ряде изученных отходов, достигнутые на гидролизатах, полученных при температуре 100° и после воздействия 0,1—0,2н растворов серной и соляной кислот, показывают целесообразность переработки отходов пшеничного, кукурузного зерна и пленок зерна овса и других видов сырья по упрощенной низкотемпературной технологии гидролиза.

На выходы дрожжей на исследованных гидролизатах оказывает влияние ряд факторов. Показано, что оптимальной концентрацией *РВ* в данных условиях является 0,5%. С ее дальнейшим увеличением выход дрожжей снижается. Наилучшей величиной *рН* является 4,5—5,0. Добавление к гидролизатам азотосодержащих веществ повышает выход дрожжей. Измельченный целлолигнин, введенный в гидролизат в количестве 17,5—35,0% от веса исходного сырья, оказывает положительное воздействие, в больших количествах — отрицательное на накопление биомассы дрожжей.

Белки дрожжей, выращенные на гидролизатах пленок, оболочек зерна, построены из 12—13 аминокислот, включающих основные незаменимые кислоты, и идентичны по составу независимо от вида перерабатываемого сырья.

## **VI. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОНОМИКИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ КРУПЯНЫХ ЗАВОДОВ И МЕЛЬНИЦ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КОРМОВЫЕ ПРОДУКТЫ**

В связи с необходимостью решения проблемы увеличения производства кормового белка первоочередное значение приобретает переработка пленок, оболочек зерна в направлении получения дрожжей, что возможно: 1) на существующих гидролизно-дрожжевых заводах, куда может транспортироваться лузга крупозаводов после ее предварительного прессования и увеличения объемного веса в 3,0—3,5 раза. На действующих гидролизно-дрожжевых заводах, таких как Краснодарский, лузга может перерабатываться совместно с другими видами сырья, обладающими большими размерами частиц (кукурузные стержни, подсолнечная лузга) и облагораживать его; 2) в гидролизно-дрожжевых цехах, построенных при крупных крупозаводах или мельницах, переведенных на новую технологию шелушения зерна пшеницы, кукурузы. Такой цех, построенный, например, при Уральском просозаводе, смог бы, но ориентировочным подсчетам, в год производить до 4,5 тыс. тонн сухих кормовых дрожжей, используя только лузгу проса.

## Выращивание кормовых дрожжей на гидролизатах поверхностных слоев зерна

С ы р ь е	Штамм дрожжей	Ассимилировано дрожжами %		Выход дрожжей к Р <sub>Вt</sub> %		Содержание в дрожжах %	
		Р <sub>Вt</sub>	азота	заданным	использованным	азота	"сырого" белка (N × 6,25)
Пленки зерна пшеницы . . . . .	Кр-9	83,6	80,0	61,1	72,9	9,07	50,44
« пшеницы . . . . .	СД-10	83,5	80,0	59,0	70,0	8,10	50,62
« ржи . . . . .	Кр-9	90,0	65,0	63,6	70,0	7,70	49,12
« . . . . .	СД-10	90,0	65,0	65,9	73,0	7,60	47,50
« овса . . . . .	Кр-9	88,7	68,8	57,6	76,5	7,68	48,00
« ячменя . . . . .	Кр-9	74,8	62,0	31,2	41,2	6,47	40,44
« проса . . . . .	Кр-9	76,0	60,5	49,0	56,0	7,05	44,06
« риса . . . . .	Кр-9	85,0	59,0	52,1	58,8	7,68	48,00
Оболочки зерна гречихи . . . . .	Кр-9	70,0	71,4	65,2	76,1	6,40	40,00
« гороха . . . . .	Кр-9	60,0	80,0	71,5	119,2	8,70	54,37
« гороха . . . . .	СД-10	75,0	80,0	76,4	101,0	8,60	53,75
Отходы мокрого шелушения зерна пшеницы . . . . .	Кр-9	83,6	78,6	49,0	58,6	7,57	47,31
« . . . . .	СД-5	85,6	76,2	79,9	93,4	7,59	47,44
Отходы переработки зерна кукурузы . . . . .	Кр-9	83,0	79,8	47,8	69,2	7,83	48,94
Лузга зерна гречихи . . . . .	Кр-9	70,0	47,2	55,6	75,1	7,49	46,81
« « . . . . .	СД-10	84,0	48,0	52,0	52,0	8,06	50,37
Мучка зерна гречихи . . . . .	Кр-9	84,0	65,0	113,2	134,0	7,00	43,75
« « . . . . .	СД-10	79,0	54,7	96,0	114,0	8,00	50,00
Кормовые отходы зерна гречихи . . . . .	Кр-9	84,0	72,0	97,0	114,0	6,80	42,50
Кормовые отходы зерна гречихи . . . . .	СД-10	84,0	71,0	82,4	98,0	7,60	47,50

Если бы Ленинградский мелькомбинат был переведен на новую технологию переработки зерна пшеницы в муку, то одновременно из отходов мокрого шелушения было бы возможно производить до 7 тыс. тонн сухих дрожжей в год и т. д.; 3) на установках средней и малой мощности при хлебоприемных пунктах, заводах гибридных кукурузных семян, небольших крупозаводах и мельницах, колхозах и совхозах с использованием смешанного сырья.

На этих предприятиях возможно получение не только кормовых дрожжей, но и углеводо-белкового корма, углеводо-мочевинного корма, пентозно-гексозной патоки.

В связи с этим, для замены дорогостоящей мелассы, применяемой для сдобривания грубых кормов в качестве составной части комбикормов и скармливаемой совместно с мочевиной, предлагается производство углеводной патоки из отходов зерна. С этой целью целесообразна переработка сырья, содержащего большое количество ЛГП: отходов мокрого шелушения зерна пшеницы, кукурузных оболочек, пленок овса, ячменя, мучки, кормовых отходов и дробленки зерна, раствором соляной кислоты при малом модуле с последующей нейтрализацией кислоты едким натром. Полученные при этом гидролизаты — полужидкие массы, содержащие до 16—17% РВ по отношению к общему весу массы, содержат до 2,9% NaCl и до 22% целлолигнина. Себестоимость 1 тонны РВ, полученной этим методом, меньше стоимости сахара мелассы в случае переработки пленок овса в 6,4 раза, ячменя — в 5,9 раза.

Для получения из отходов кормовой патоки предлагается простая технологическая схема, включающая молотковую дробилку, парообразователь, гидролизаппарат системы «ВНИТО», смеситель.

Сахара гидролизатов отходов переработки зерна могут найти применение при совместном скармливании скоту с мочевиной. По разработанной нами схеме простой технологии получения углеводо-мочевинного корма при гидромодуле 3—4 с разбавленной соляной кислотой были построены на животноводческих фермах Одесской области две установки. Скармливание дойным коровам этого корма, проведенное Одесской областной сельскохозяйственной станцией оказалось эффективным. Удой коров после месяца кормления в среднем увеличились более чем на 25% и повысилась жирность молока. Приготовление корма экономически эффективно. Так, при переработке пленок пшеницы одна тонна отходов, после учета полученной добавочной продукции — молока, дала прибыли 6,0 руб., кукурузных стержней — 32,7 руб.

Исходя из этого следует рекомендовать широкую практику приготовления и скармливания дойным коровам УМК в условиях зимнего и ранневесеннего стационарного содержания скота, по предлагаемой технологии.

В результате выполненной нами всесторонней характеристики отходов переработки зерна как сырья для производства кормовых дрожжей стало реальным уже в настоящее время строительство гидролизно-дрожжевых цехов при крупнейших крупяных заводах нашей страны (г.г. Уральск, Оренбург, Сызрань, Рыбинск, Миргород и др.) — табл. 14. При этом оптовая стоимость продукции, получаемая из отходов зерна, оказывается больше стоимости основной продукции производства — круп.

Отсюда следует, что комплексная переработка зерна, его 100% утилизация будет способствовать повышению рентабельности производства.

Целесообразность строительства гидролизно-дрожжевых цехов при крупозаводах обуславливается и такими факторами, как возможность использования уже имеющихся подъездных путей, складских и других подсобных помещений, отсутствием необходимости транспортировки сырья, наличием готовых котельных, электрохозяйства и т. д.

Для переработки ряда видов сырья: отходов мокрого шелушения зерна пшеницы, отходов помолов кукурузного зерна с одновременным отделением зародыша, пленок овса можно рекомендовать гидролиз разбавленными растворами серной или соляной кислот при 100°, основанный на применении одного из существующих или усовершенствованных гидролизаторов непрерывного действия («ВНИТО», Гребенюка и др.).

Отходы зерна возможно обогащать дрожжами, перерабатывая в углеводо-белковый корм, используя для этого дрожжерастильный чан с механическим аэратором типа Сегнерова колеса. В диссертации приводятся результаты проверки его пригодности для переработки гидролизатов отходов зерна.

Таблица 14

Ориентировочное количество сухих кормовых дрожжей, которое может быть получено в гидролизно-дрожжевых цехах при крупозаводах (за 300 рабочих дней).

Наименование крупозавода	Количество лузги, тонн в		Выход кормовых дрожжей, тонн год
	сутки	год	
Овсозавод г. Рыбинск . . . . .	62,4	18720	4680
Овсозавод г. Сызрань . . . . .	52,0	15600	3900
Овсозавод г. Челябинск . . . . .	45,5	13650	3410
Просозавод г. Уральск . . . . .	60,0	18000	4500
Просозавод г. Оренбург . . . . .	49,6	14880	3720
Просозавод г. Миргород . . . . .	32,0	9660	2400
Гречезавод г. Гомель . . . . .	35,0	10500	2625
Ячменозавод г. Ростов н/Д . . . . .	30,0	9000	2250

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что поверхностные слои зерна — новая, большая, непрерывно растущая сырьевая база для получения простых сахаров и продуктов их дальнейшей переработки в производственных масштабах.

2. Приведена сравнительная характеристика общего химического состава, моносахаридного состава полисахаридов, связанных аминокислот, связанных летучих органических кислот поверхностных слоев семян основных зерновых культур и всего комплекса отходов (лузги, мучки, кормовой дробленки, зерноотходов) ряда крупяных заводов СССР.

Установлена зависимость между химическим составом и ботанической классификацией исследуемого сырья.

3. Рассмотрено строение ксиланов пленок зерна ряда хлебных и просовидных злаков: пшеницы, ржи, овса, ячменя, проса, риса. Установлена общность в строении макромолекул и специфика характерная для полисахаридов отдельных видов сырья.

4. Проведено фракционирование ксилана, выделенного из пленок овса, проса, риса. Показана неоднородность ксиланов различных фракций.

5. Дана характеристика кинетики гидролиза ксиланов. Показана близость полученных величин констант скорости гидролиза. Установлена зависимость между спецификой строения звена ксилана, величиной константы скорости гидролиза на различных его этапах и моносахаридным составом гидролизата.

6. Исследовано влияние природы сырья на кинетику процесса гидролиза гемицеллюлоз в одинаковых условиях (обработки 0,2н раствором серной кислоты при температуре 101°). Показана зависимость кинетики растворения и гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов от вида сырья. Наибольшая скорость гидролиза и растворения характерны для пленок зерна хлебных злаков, меньшая — для пленок зерна просовидных злаков. Оболочки гречихи занимают промежуточное положение.

На основании сопоставления результатов исследований анатомии сырья, кинетики гидролиза и строения полисахаридов возможно считать, что основным фактором, определяющим различие в скорости гидролиза и растворения ЛГП, является специфика их анатомического строения, своеобразие размещения и упаковки гемицеллюлоз в клеточных стенках.

7. Рассмотрено влияние характера кислоты, концентрации кислот, времени нагревания, величины температуры, степени механического измельчения, величины гидромодуля на кинетику растворения и гидролиза гемицеллюлоз исследуемого

сырья. Показана зависимость характера процесса от природы гидролизуемого сырья и условий процесса.

8. Изучена кинетика гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов поверхностных слоев зерна. Установлено подобие в гидролизуемости целлюлозы, исследуемого сырья и дресины.

9. Дана количественная характеристика кинетики накопления моносахаридов в гидролизатах, образующихся при распаде гемицеллюлоз. Определено содержание в них фурфурола, органических кислот.

10. Определена эффективность выращивания различных штаммов кормовых дрожжей на гидролизатах исследуемых видов сырья и влияние ряда условий на скорость роста дрожжевых клеток и накопление биомассы дрожжей. Показана высокая эффективность использования исследуемого сырья для производства кормовых дрожжей.

11. На основании всего комплекса, выполненных исследований, сделаны рекомендации по переработке отходов крупных заводов и отходов других предприятий в кормовые дрожжи, углеводо-белковый и углеводо-мочевинные корма, патоку, что возможно осуществить путем строительства гидролизно-дрожжевых цехов при существующих предприятиях.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ  
ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ СООБЩЕНИЯХ:

1. М. С. Дудкин, Н. Г. Шкантова. Гидролиз лузги гречихи. Труды Одесского технологического института, т. 7, 161 (1955).
2. М. С. Дудкин, Н. Г. Шкантова. Выделение целлюлозы из лузги зерна—отходов крупяных культур и ее характеристика. Журн. прикл. хим. АН СССР, т. 28, в. 8, 922 (1956).
3. М. С. Дудкин. Азотно-щелочной метод выделения целлюлозы из отходов крупяного производства. Тр. Од. тех. инт-а, т. 9, 49 (1958).
4. М. С. Дудкин, И. Ш. Шкловский. Гидролиз гемицеллюлоз цветочных пленок ячменя. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 1, 36 (1958).
5. М. С. Дудкин. Хроматографический анализ моносахаридов в гидролизатах цветочных пленок зерна проса, плодовых оболочек гречихи. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 2, 147 (1958).
6. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Влияние вибропомола на гидролиз полисахаридов пленок проса. Изв. вузов СССР, Пищевая технология, 5, 105 (1958).
7. М. С. Дудкин. О развитии гидролизно-дрожжевого производства в Одесской области. Тех. экон. бюллетень Одесского Совнархоза, 7, 19 (1958).
8. М. С. Дудкин, Н. В. Роменский, П. В. Гопов, Н. А. Воропаева, Л. Г. Атанас, Н. Г. Шкантова. Исследование отходов крупяного производства как сырья для получения кормовых дрожжей. Краткий отчет о н.-иссл. работах по вопросам хранения и переработки зерна, выполненных Одесск. техн. ин-том в 1958 г., 18 (1959), Хлебоиздат.
9. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Получение кормовых веществ из лузги проса путем измельчения и гидролиза. Краткий отчет о н.-иссл. работах по вопросам хранения и переработки зерна, выполненных Одесск. тех. ин-том в 1958 г., 20 (1959), Хлебоиздат.
10. М. С. Дудкин, Н. С. Скорнякова. Получение коллактивита из пленок, оболочек зерна — отходов крупяного производства. Получение, структура и свойства сорбентов. Сб. н.-тех. конф. Мин. высш. обр. СССР, 318 (1959), Госхимиздат.
11. М. С. Дудкин. Гидролиз гемицеллюлоз цветочных пленок проса, плодовых оболочек гречихи. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 3, 48 (1959).
12. М. С. Дудкин. Гидролиз гемицеллюлоз цветочных пленок зерна овса и риса. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 4, 40 (1959).
13. М. С. Дудкин, Л. С. Пилипенко. Перспективы использования пентозансодержащего сырья Одесской области. Гидролиз и лесохим. пром., 8, 25 (1959).
14. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Выращивание кормовых дрожжей на гидролизатах, полученных из отходов просо-ячменозаводов. Краткий отчет о н.-иссл. работах по вопросам хранения и переработки зерна, проведенных Одесск. тех. ин-том в 1959 г., (1960), Хлебоиздат.
15. Н. А. Воропаева, М. С. Дудкин. Исследование анатомической структуры цветочных пленок зерна овса. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 1, 18 (1960).

16. М. С. Дудкин, И. Ш. Шкловский. Получение кормовых дрожжей из пшеничных отходов. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 3, 44 (1960).
17. Н. В. Роменский, М. С. Дудкин, Л. Г. Атанас. Получение кормовых дрожжей из отходов просо- и овсозаводов. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 3, 23 (1960).
18. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Химический состав и гидролиз полисахаридов отходов просозавода. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 6, 58 (1960).
19. М. С. Дудкин, Ю. Ф. Бондарев, В. А. Гуртих. Вплив гідролізованих грубих кормів з сечовиною на продуктивність корів. Соціалістичне тваринництво, 10, 22 (1960).
20. М. С. Дудкин, Ю. Ф. Бондарев, В. А. Гуртих. Эффективность скармливания двойным коровам гидролизованных грубых кормов в сочетании с мочевиной. Животноводство, 11, 31 (1960).
21. М. С. Дудкин. Отходы крупяной промышленности — новые ресурсы пентозансодержащего сырья. Сборник «Ресурсы пентозансодержащего сырья в СССР», 109 (1960). Изд. АН Латв. ССР.
22. М. С. Дудкин. Гидролиз гемицеллюлоз пленок, оболочек зерна в присутствии катионита. Журн. прикл. химии АН СССР, 34, 199 (1961).
23. М. С. Дудкин, Н. А. Воропаева. Сравнительное исследование анатомической структуры цветочных пленок зерна проса. Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 2, 64 (1961).
24. М. С. Дудкин, Е. И. Медведева. Изучение ксиланов овса, ячменя и проса. Доклад на второй конференции по проблеме «Химия и обмен углеводов». Тезисы, стр. 6 (1961), Изд. АН СССР. Статья в сборнике «Углеводы и углеводный обмен», 43 (1962), Изд. АН СССР.
25. М. С. Дудкин. Сравнительное исследование строения ксиланов пленок зерна овса и проса. Доклад на научной конференции по вопросам биохимии зерна. Тезисы, стр. 19 (1961), Москва. Статья под этим же названием в трудах ВНИИЗа, 41, 115 (1961), Москва.
26. Е. И. Медведева, М. С. Дудкин. Исследование ксиланов методом электрофореза. Доклад на научной конференции по вопросам биохимии зерна. Тезисы, стр. 21 (1961), Москва. Статья под этим же наименованием в сборнике трудов ВНИИЗа, «Биохимия зерна», 41, 111 (1961).
27. М. С. Дудкин. О переработке отходов крупяных заводов, хлебоприемных пунктов и заводов по обработке гибридных семян кукурузы методом гидролиза. Доклад на научной конференции по вопросам биохимии зерна. Тезисы, стр. 22 (1961). Статья под этим же названием в сборнике трудов ВНИИЗа, «Биохимия зерна», 41, 121 (1961).
28. М. С. Дудкин. Исследование углеводов поверхностных слоев зерна методом хроматографии. Доклад на научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. МВССО УССР. Тезисы, стр. 80 (1961).
29. Е. И. Медведева, М. С. Дудкин. Исследование высокомолекулярных веществ (белков и углеводов) методом электрофореза на бумаге. Доклад на научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. Тезисы, МВССО УССР, стр. 82 (1961).
30. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова, Г. В. Татаркина. Количественный хроматографический анализ углеводов поверхностных слоев зерна. Доклад на научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. Тезисы, МВССО УССР, стр. 89 (1961), Одесса.
31. Е. И. Медведева, М. С. Дудкин. Хроматографический анализ аминокислот пленок, оболочек зерна и кормовых дрожжей, полученных из этого сырья. Доклад на научной межвузовской конференции по адсорбции и методам хроматографического анализа. МВССО УССР, Тезисы, стр. 88 (1961), Одесса.

32. М. С. Дудкин. Исследование отходов переработки кукурузного зерна. Изв. вузов. СССР. Пищевая технология, 4, 39 (1961).
33. М. С. Дудкин, Н. Г. Шкантова. Определение летучих органических кислот в гидролизатах пленок, оболочек зерна. Журнал «Прикладная химия», АН СССР, 34, 1937 (1961).
34. М. С. Дудкин, Н. С. Скорнякова. Исследование коллактивита, полученного из отходов крупяной промышленности. Изв. вузов СССР. Химия и химическая технология, 4, 693 (1961).
35. М. С. Дудкин, С. А. Бельфор. Одержання полісахаридів з відходів переробки зерна для виробництва кормових дріжджів. Хімічна промисловість, 3, 12 (1961).
36. М. С. Дудкин. Сравнительное исследование гидролиза полисахаридов пленок, оболочек зерна. Труды XXII научной конференции Одесск. тех. ин-та, стр. 38, (1961).
37. М. С. Дудкин. Деякі питання використання нехарчової рослинної сировини Української РСР. Економіка Радянської України, 3, 29 (1961).
38. М. С. Дудкин, Н. С. Скорнякова, Н. Г. Шкантова. Воздействие азотной кислоты на полисахариды пленок, оболочек зерна. Журн. «Приклад. химия», АН СССР, 34, 2320 (1961).
39. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Количественное определение углеводов в гидролизатах пленок проса методом хроматографии на бумаге. Изв. вузов. СССР. Пищевая технология, 1, 41 (1962).
40. М. С. Дудкин, Е. И. Медведева. Вирощування кормових дріжджів на гідролізатах очерету. Мікробіологічний журнал АН УССР, т. XXIII, в. 5, 45 (1961).
41. М. С. Дудкин. Кормовые дрожжи из отходов зерноперерабатывающих предприятий. Муком.-элеваторная промышленность, 4, 18 (1962).
42. М. С. Дудкин, В. Е. Старичкова. Получение кормовых дрожжей из отходов крупяного производства. Гидролизн. и лесохим. пром. 4, 7 (1962).
43. М. С. Дудкин. Ксилан. Успехи химии. АН СССР, № 10, 1179 (1962).
44. М. С. Дудкин. Кинетика гидролиза гемицеллюлоз поверхностных слоев зерна — отходов крупяных и комбикормовых заводов. Журн. «Прикладн. химии». АН СССР, т. 35, № 9, 2341 (1962).
45. М. С. Дудкин, Н. Г. Шкантова, Н. С. Скорнякова, Н. А. Лемле. Анализ и кинетика гидролиза полисахаридов некоторых растительных отходов сельского хозяйства. Изв. АН Латв. ССР. Серия химических наук, 4, 607 (1962).