

Двтор ерр.
п 16

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. Ломоносова

ПАНАСЮК Т.Е.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ
ЗЕРНОБОВОБОВЫХ КУЛЬТУР

349 - технология специальных производств

(гидролиз растительного сырья и отходов пищевого и
химического производства)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Перечет 19.04

Одесса - 1968

Авторефер
П16

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. Ломоносова

ПАНАСЮК Т.Е.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ
ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР

349 – технология специальных производств

(гидролиз растительного сырья и отходов пищевого и
химического производства)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

10001582

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Одесса – 1968

Институт
М.В. Ломоносова

БИБЛИОТЕКА

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

Научный руководитель д.х.н., профессор ДУДКИН М.С.

Официальные оппоненты:

д.с.-х.н., профессор КНЯГИНИЧЕВ М.И.,

к.х.н., доцент ЛУКЬЯНОВ А.Б.,

к.т.н., доцент ЯКОВЕНКО В.А.

Автореферат разослан « _____ » ноября 1968 г.

Защита состоится « _____ » декабря 1968 г. на засе-
дании Ученого Совета Одесского технологического института
имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

Просим отзывы в двух экземплярах направлять по
адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112, Технологический
институт имени М.В. Ломоносова

Ученый секретарь Совета

Л. Запорожец

Л.А.ЗАПОРОЖЕЦ

В В Е Д Е Н И Е

Планом развития народного хозяйства СССР на 1966–1970 гг. предусмотрено дальнейшее увеличение производства сельскохозяйственной продукции и, в том числе, бобовых культур. Горох, фасоль имеют важное народнохозяйственное значение как ценный продукт питания и как сырье для производства ряда веществ. Бобовые благоприятно действуют на химические и физические свойства почвы, являясь хорошим предшественником зерновых культур.

СССР занимает первое место в мире по посевам и производству гороха (80% мирового сбора).

Несмотря на то, что бобовые культуры выращиваются в больших количествах, особенности состава, строения и свойств их углеводов изучены сравнительно мало. Имеющиеся литературные данные (Иванов, Кургатников, Княгиничев, Крюк, Смирнова-Иконникова) получены ряд лет назад и являются первоначальной характеристикой состава и строения этого вида растительной ткани. Практически не исследована специфика строения и свойств полисахаридов гороха и фасоли.

В то же время особенности их природы определяют не только направленность селекции, но и пути промышленной переработки и пищевые достоинства.

При этом современными задачами являются:

- 1) решение проблемы комплексной переработки бобовых и более эффективного их использования;
- 2) совершенствование технологии разделения основных компонентов зерна: крахмала и белка и определение путей использования этих веществ. Подобные методы для зернобобовых культур в литературе описаны мало.

Задачи нашей работы:

- 1) углубленная характеристика химического состава семядолей важнейших представителей бобовых: гороха и фасоли;
- 2) сравнительная характеристика особенностей строения крахмала гороха и фасоли;
- 3) изучение способности к гидролизу в различных условиях крахмала, гемицеллюлоз и целлюлозы гороха и фасоли, что позволит внести определенный вклад в решение проблемы их комплексной переработки.

В работе использованы классические, общеизвестные и современные, специальные методы исследования растительного сырья: определение молекулярных весов по концевым группам, периодатное окисление, ферментативный гидролиз, хроматография на бумаге в системе подвижных растворителей, ИК - спектроскопия.

В экспериментальной части приведены данные, характеризующие общий химический состав исследуемого сырья, характеристика крахмалов гороха и фасоли, их гемицеллюлоз и целлюлозы. В заключение показана возможность комплексного использования зерна гороха с одновременным выделением крахмала и белкового препарата, содержащего комплекс незаменимых аминокислот.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЫРЬЯ

Исследовали семядоли гороха сорта Уладовский - 387, урожая 1963 года, рекомендованного Одесским НИИ селекции и генетики и фасоли Молдавской белой улучшенной, урожая 1963 года, выращенной Молдавским НИИ сельского хозяйства. Зерно шелушили на голлендере в течение 2-х мин. Семядоли без корешков зародышей и оболочек измельчали в муку на лабораторной мельничке.

В подготовленном таким образом сырье определяли содержание влаги, золы стандартным способом; жира - экстракцией эфиром в аппарате Сокслета; полиуронидов по методу Таппи; метоксильных групп по Цейзелю с видоизменениями; общего азота по Кьельдалю; крахмала - поляримет -

рически по Эверсу; легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛГП и ТГП); лигнин по методике, разработанной кафедрой органической химии ФТИ имени М.В. Ломоносова; моносахаридный состав гидролизатов — бумажной хроматографией в системе подвижных растворителей при пятикратном пропускании растворителя. В качестве таких систем применялись: бутанол (5) — бензол (1) — пиридин (3) — вода (3) и вода (5) — этилацетат (5) — пиридин (1). Общий анализ исследуемого сырья представлен в табл. 1. Приведенные данные являются средними из 2-х определений, если между ними расхождение было не более 0,5%. Как видно из таблицы, основную массу сухих веществ исследуемого сырья составляют углеводы (66,2% у гороха и 69,9% у фасоли), в основном легкогидролизуемые полисахариды, с преобладающим крахмалом и меньшим содержанием гемицеллюлоз.

Таблица 1

Химический состав семян гороха и фасоли
(% на абс. сух. вещество)

Показатели	Горох	Фасоль
Влажность	11,68	8,73
Зольность	2,91	3,82
Эфирорастворимые вещества	0,99	2,63
Спирторастворимые углеводы	5,02	5,52
Водорастворимые углеводы	0,35	0,65
Легкогидролизуемые (ЛГП)	58,51	61,00
Трудногидролизуемые (ТГП)	2,32	2,78
Крахмал	49,29	47,51
Лигнин	0,15	0,96
Белок (N x 6,25)	28,38	32,88
Полиурониды	0,59	3,50
Метоксильные группы	0,33	0,50

Содержание лигнина, трудногидролизуемых полисахаридов, спирто- и водорастворимых углеводов невелико. Характерно для этих культур высокое содержание белка. Между

количественным составом компонентов семян гороха и фасоли взятых образцов имеются некоторые отличия. Семена фасоли в сравнении с горохом содержат меньше крахмала, но больше лигнина, полиуронидов, азотистых веществ.

В состав углеводов входит спирторастворимая фракция, содержащая свободные моно- и олигосахариды. Редуцирующая способность спиртовых вытяжек мала (гороха - 0,10% и фасоли - 0,19% в пересчете на глюкозу), что говорит о незначительном содержании свободных моносахаридов.

Хроматограммы спирторастворимой фракции гороха показали наличие следов глюкозы, фруктозы, галактозы, урсонных кислот. На хроматограммах фасоли обнаружено размытое пятно, проявляющееся анилинфталатом и спиртовым раствором мочевины с R_f близким к сахарозе, но более вытянутым к месту нанесения. Возможно, это смесь сахарозы, урсонных кислот и имеющейся в фасоли стахиозы.

Для доказательства содержания олигосахаридов в спирторастворимой фракции гороха и фасоли вытяжку дополнительно гидролизовали 2-х процентной HCl в течение 5 минут. Увеличение редуцирующих веществ относили за счет гидролиза спирторастворимых полисахаридов. В полученных растворах хроматографией определяли количество углеводов (табл. 2).

Как видно из таблицы, гидролиз 2%-ной HCl 5 мин. показал резкое увеличение количества глюкозы и фруктозы, что говорит о присутствии в зерне гороха и фасоли сахарозы, гидролизующейся в этих условиях. Увеличение RV в основном за счет галактозы и маннозы после 3 часов гидролиза до 5,02% у гороха и 5,92% у фасоли указывает на присутствие в спиртовой вытяжке ЛПП типа галактоманнанов. Через 5 часов гидролиза фруктоза разрушается, что сопровождается уменьшением RV до 4,29% у гороха и 3,62% у фасоли и отсутствием на хроматограмме пятна, соответствующего фруктозе.

Таблица 2

Состав спирторастворимых углеводов
в % на абс. сух. вещество

Сахара	Негидролизované		Гидролизованые НСс					
			2%-ной, 5 мин		1%-ной, 3 час		5%-ной, 5 час	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Глюкоза	следы	-	1,23	2,83	2,03	2,78	1,47	1,89
Галактоза	"	-	следы	-	1,43	2,10	2,59	1,54
Манноза	-	-	0,17	-	0,45	0,38	0,23	} 0,19
Арабиноза	-	-	-	-	-	0,02	-	
Фруктоза	+	-	++	++	+	+	-	-
Уроновые кислоты	следы	следы	1,12	1,06	-	0,68	-	-
Сахароза	"	"	-	-	-	-	-	-
Неидентифи- цированный	-	"	следы	следы	-	-	-	-

ПРИМЕЧАНИЕ: 1 - данные для гороха; 2 - для фасоли;
++ - количество фруктозы сравнивалось
по интенсивности пятен.

В остатке после удаления спирторастворимой фракции определялись водорастворимые вещества путем многократной экстракции водой при 45-50°. Затем проводили гидролиз водной вытяжки доведением кислотности до 2%-ной НСс, а также 5%-ной НСс, после чего определяли сахара по Бертрану и проводили количественную хроматографию. По данным таблицы 3 видно, что фасоль отличается от гороха большим содержанием водорастворимых углеводов, в том числе полиуронидов, что согласуется с данными общего химического анализа.

Таблица 3

Состав гидролизатов водорастворимых углеводов,
% на сух. вещество при гидролизе **НС**

Сахара	Г о р о х		Ф а с о л ь	
	2%-ной 3 часа	5%-ной 5 часов	2%-ной 3 часа	5%-ной 5 часов
РВ	0,35	0,13	0,65	0,56
Глюкоза	0,05	следы	0,27	0,16
Галактоза	0,04	-"-	0,08	0,10
Арабиноза	0,15	-"-	0,14	0,07
Ксилоза	0,06	-"-	0,15	0,06
Уроновые кислоты	следы	-	0,13	0,10
Олигосахарид	-"-	-	0,14	0,07

Гидролизаты гороха характеризуются повышенным содержанием арабинозы. Очевидно, основная часть водорастворимой фракции — полисахарид, содержащий остатки арабинозы, который нерастворим в спирте. В водорастворимой фракции фасоли большую часть составляет глюкоза.

Состав углеводов, образующих ЛГП, определяли кипячением навески муки с 2%-ной **НС** 3 часа и с последующей количественной хроматографией гидролизатов. Данные количественной хроматографии сахаров, составляющие ЛГП представлены в табл. 4.

Как видно из таблицы, основным сахаром, образующим легкогидролизуемые полисахариды этих культур является глюкоза — продукт гидролиза преобладающего полисахарида — крахмала. Высокое содержание ЛГП и, в частности, крахмала указывает на пригодность гороха в качестве источника для извлечения крахмала и комплексного использования сырья с

целью получения углеводо-белкового корма.

Таблица 4

Состав гидролизатов ЛГП (% на абс. сух. вещество)

Сахара	Горох	Фасоль
Глюкоза	50,00	46,53
Галактоза	1,42	0,41
Арабиноза	0,74	} 4,48
Манноза	0,18	
Ксилоза	0,52	0,74
Урововые кислоты	3,88	5,95
Мальтоза	1,47	-
Неидентифицированный	0,69	-
Рибоза	следы	следы

Трудногидролизуемые полисахариды определяли в остатке после удаления ЛГП, для чего его обрабатывали 80%-ной H_2SO_4 , разбавляли в 15 раз и нагревали. В гидролизатах методами Бертрана и хроматографией были определены сахара. Хроматограммы показали присутствие в основном глюкозы, что связано с распадом целлюлозы. В гидролизатах гороха были обнаружены следы арабинозы, что может быть следствием присутствия помимо целлюлозы и других трудногидролизуемых полисахаридов. Сравнительно низкое содержание ТГП в зерне зернобобовых повышает их пищевую и кормовую ценность.

II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРАХМАЛА ГОРОХА И ФАСОЛИ

1. Общая характеристика крахмалов

По данным химического анализа сырья, основным углеводом гороха и фасоли является крахмал. Его содержание анализировали диастатически и по Эверсу, причем во втором случае показатели были выше (диастатически у гороха - 44,36; фасоли - 43,68; по Эверсу соответственно 49,21 и 47,51 %, очевидно из-за неполной расщепляемости ферментами).

С целью более подробного изучения полисахарида, он был выделен в чистом виде по методу Кургатникова в модификации Княгиничева. Выделенные крахмалы сушили на воздухе и подвергали микроскопическому исследованию. Препараты состояли из целых крахмальных зерен овальной формы. После окрашивания йодом никаких посторонних включений не обнаружили. Измеряя величину зерен и соотношение крупных, средних и мелких при помощи окулярного и объективного микрометров в 10 полях зрения установили, что средняя величина зерен горохового крахмала = 32, а фасолевого = 27 мк.

Очищенные крахмалы характеризовали по содержанию влаги, золы стандартным методом, азота по Кьельдалю, фосфора по Нейману. Данные представлены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание в крахмалах неуглеводных компонентов в % на абс. сух. вещество

Культура	Влажность	Зольность	Азот	Фосфор
Горох	12,96	0,08	0,17	0,035
Фасоль	10,24	0,11	0,10	0,003

Углеводный состав выделенных крахмалов проверялся хроматографией их гидролизатов. Если до очистки в гидроли-

затах горохового крахмала содержались, помимо глюкозы, арабиноза, ксилоза и неидентифицированный сахар, но после очистки 0,2% NaOH в 50% C_2H_5OH с последующим отмыванием, хроматография показала наличие глюкозы в обоих крахмалах с едва заметными следами арабинозы.

Содержание линейного компонента — амилозы устанавливали методом синего числа Ульмана в модификации Смирновой-Иконяковой.

Количество амилопектина находилось по разности между 100 и содержанием амилозы. Результаты являлись средними значениями из пяти измерений.

Таблица 6

Содержание амилозы и амилопектина в крахмалах гороха и фасоли (в %)

Культура	Амилоза	Амилопектин
Горох	32,5	67,5
Фасоль	28,0	72,0

Для выделения амилозы крахмалы выщелачивали водой в течение часа при температуре их клейстеризации и осаждали амилозу, перешедшую в раствор, бутанолом. При этом получалась растворимая в горячей воде амилоза, дающая чисто синее окрашивание с йодом. Дальнейшее высушивание амилозы на воздухе и лиофильно приводило к полной или частичной потере ее растворимости в горячей воде. Поэтому во всех исследованиях мы использовали свежевыделенную, не подвергавшуюся деструктивному действию воздуха, амилозу.

Для дополнительной очистки амилозы ее повторно растворяли в горячей воде и пересаждали бутанолом. До и после пересаживания амилозу хроматографировали по методу Ульмана и Рихтера.

Хроматограммы показали, что при пересаживании амилоза освобождалась от низкомолекулярной и имеющей ветвления фракции.

Среднечисленные молекулярные массы крахмалов и соответствующих амилоз определяли методами конечных групп-периевым и по Хагедорну-Йенсену. Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Молекулярные массы крахмалов и амилоз зернобобовых

Препараты	М по периево- му методу	М по Хаге- дорну-Йенсену
Гороховый крахмал	139,000	137.000
Фасолевый крахмал	156.300	147.300
Гороховая амилоза	-	20.000
Фасолевая амилоза	-	32.000

По данным таблицы видно, что определенные по методу Хагедорна-Йенсена молекулярные массы крахмалов гороха и фасоли немного ниже, чем определенные периевым способом, хотя эти величины одного порядка. В наших образцах крахмал фасоли обладает большей молекулярной массой чем гороха. Сравнительно низкие молекулярные массы амилоз обуславливаются, вероятно, особенностью сырья.

Степень ветвления крахмалов устанавливали методом окисления Na_2O_4 . Для этого навески полисахаридов обрабатывали $0,37\text{M Na}_2\text{O}_4$ в присутствии 3%-ного NaCl при 2°C в темноте. Количество выделяющейся HCOOH резко росло в течение суток, а затем стабилизировалось. Выделившуюся муравьиную кислоту титровали $0,01\text{N NaOH}$ в присутствии метил-рота и метиленовой сини. Единицу цепи амилозы рассчитывали по формуле $n = \frac{a \cdot 3}{162 \cdot b}$, где a - абсолютно сухая навеска в мг; b - количество HCOOH в мг-эквивалентах.

Результаты представлены в табл. 8.

Таблица 3

Периодатное окисление крахмалов и амилоз гороха
и фасоли

Препарат	Абс. сухая навеска, мг	К-во остатков глюкозы на 1 HCOOH	Единица цепи
Крахмал гороховый	226,2	48,3	-
Крахмал фасолевый	105,1	35,3	-
Амилоза гороховая (высушенная лиофильно)	37,3	85,3	256
Амилоза фасолевая свежевыделенная	254,7	65,5	186

По данным таблицы 3 видно, что при окислении крахмала фасоли выделяется больше муравьиной кислоты, чем при обработке крахмала гороха, что можно объяснить несколько большей разветвленностью этого полисахарида. Более высокая разветвленность влечет за собой обычно и более высокую молекулярную массу, что коррелируется с нашими данными.

Крахмалы и выделенные из них амилозы характеризовали методом ИК - спектроскопии, используя ИК - спектрометр *УР-10* лаборатории Р.Г. Жбанкова АН БССР. Для снятия спектров крахмалов использовали пленки на *KRS-5*; образцы амилоз готовили методом таблетирования с бромистым калием. Спектры, представленные на рис. 1, показали отсутствие принципиальных отличий в природе связей и характере функциональных групп крахмалов фасоли и гороха. Отсюда следует, что найденные отличия в физико-химических свойствах крахмалов гороха и фасоли обуславливаются, вероятно, другими факторами: конфигурацией его полимеров и конформационными особенностями специфики крахмалов зернобобовых.

При сравнении спектров крахмалов и амилоз обнаруживается отличие в частотах $1150-1300 \text{ см}^{-1}$, в области

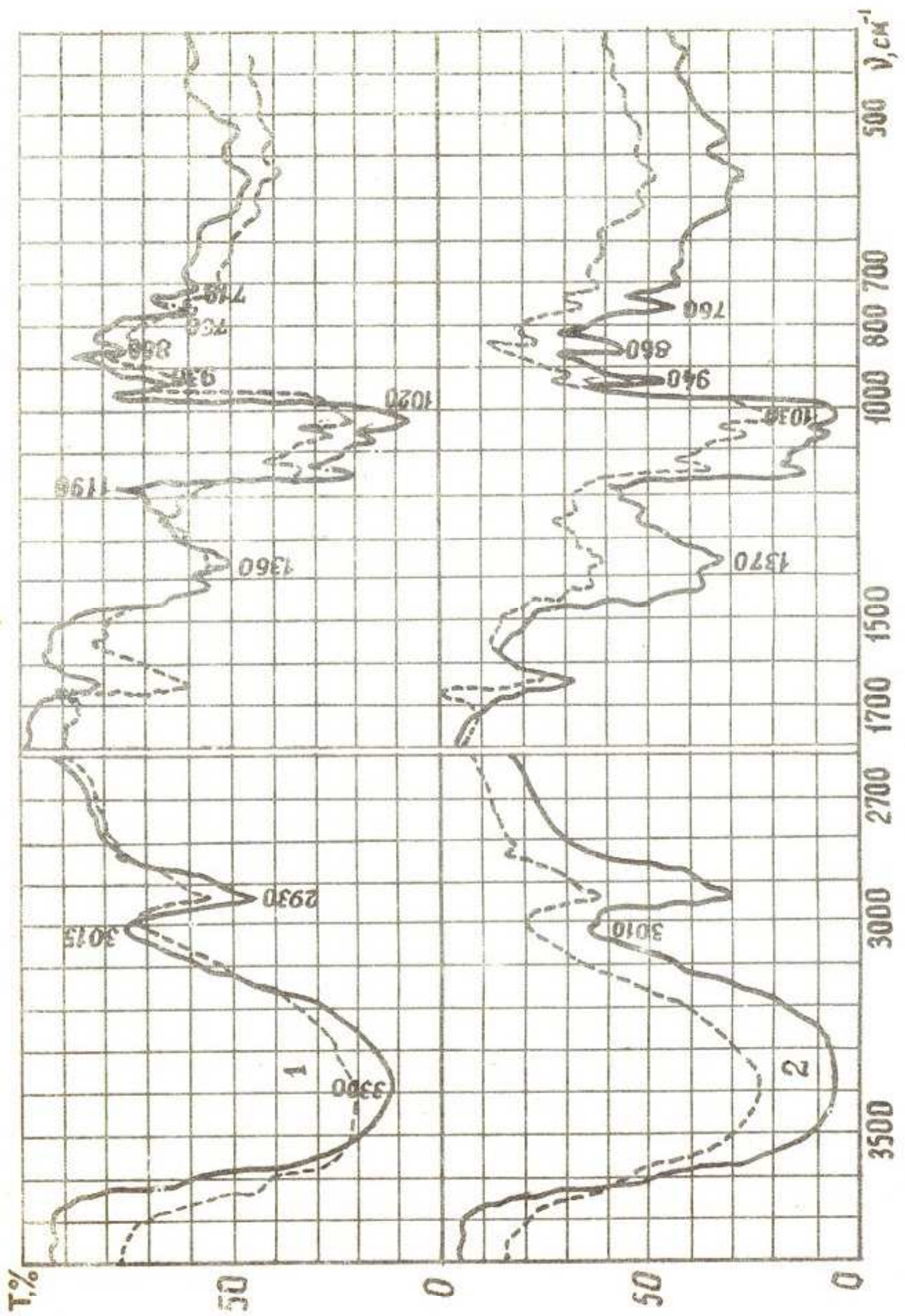


Рис. 1.
ИК - спектры крахмалов (—) и амилоз (---) гороха (1) и фасоли (2)

плоскостных колебаний — O — H, возможно в результате различного соотношения первичных и вторичных гидроксильных групп в связи с присутствием многочисленных разветвлений в крахмалах и малой разветвленностью амилоз.

Изучая выделенные крахмалы, мы исследовали некоторые физические свойства: температуру клейстеризации, вязкость 0,25% растворов в 1N NaOH, гигроскопичность и набухаемость по общепринятым методикам. Результаты (средние из пяти определений) представлены в табл. 9.

Таблица 9

Физические свойства зернобобовых крахмалов

Культура	Температура клейстериза- ции, град. С	Вязкость относи- тельная	Гигроскопич- ность %	Набухае- мость %
Горох	68	1,846	37,41	400
Фасоль	75	1,787	39,09	312

При сравнении физических свойств крахмалов зернобобовых и других крахмалов по литературным данным, установили, что данные крахмалы обладают несколько большей набухаемостью, что может сказаться на образовании крахмальных клейстеров.

2. Кислотный гидролиз

Хотя изучение кислотного гидролиза крахмалов описано в трудах многих авторов (Силин, Садовый, Крячков, Смирнов), однако предметом исследования, как правило, были картофельный или маисовый крахмалы. Недостаточность изучения свойств крахмалов бобовых определили целесообразность характеристики их гидролизуемости.

Рассмотрение кинетики гидролиза позволяет: определить возможность комплексного использования зерна гороха; установить способность полисахаридов к гидролизу слабыми кислотами, что коррелируется с усвоением крахмала орга-

низмом; использовать кинетику гидролиза для выяснения особенностей строения данной молекулы.

Изучение кинетики гидролиза крахмалов и выделенных из них амилоз минеральными кислотами проводили по методике, описанной у Смирнова, Силина, Крячкова, Садового. Температуры гидролиза поддерживались ультратермостатом и солевой баней (108°C). Коэффициент скорости гидролиза (K) рассчитывали по уравнению первого порядка

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x},$$

где τ - время отбора проб для определения редуцирующих веществ ($PВ = x$),

a - 111,11 - процент глюкозных эквивалентов, соответствующий исходному нерасщепленному крахмалу.

Энергию активации вычисляли, исходя из формулы Аррениуса:

$$E = 2,303 \cdot R \cdot \lg Q \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

где R - универсальная газовая постоянная;

Q - (температурный коэффициент) = $\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$;

T_1 и T_2 - температуры, при которых вели гидролиз крахмала, выраженные в градусах Кельвина.

Величины коэффициентов скорости гидролиза ($K \cdot 10^3$) крахмалов 0,1N HCl даны в табл. 10.

Рассматривая влияние температуры на скорость гидролиза, т.е. определяя Q видим, что повышение ее на каждые 10° увеличивает K в 3-4 раза. Средняя энергия активации, рассчитанная на основе полученных данных, равна в среднем около 33 ккал. Кинетика гидролиза крахмалов 0,1N H₂SO₄ представлена в табл. 11.

Гидролиз крахмалов 0,1N HCl

t, мин	K · 10 ³ , мин ⁻¹ , при t °C гидролиза					
	героха			фасоня		
	78	88	98	78	88	98
30	0,33	0,75	3,86	0,25	1,79	4,95
60	0,39	1,12	4,19	0,39	1,58	5,26
120	0,33	1,05	4,38	0,33	1,28	4,77
180	0,33	1,12	4,40	0,38	1,52	4,97
240	0,35	1,06	4,12	0,35	1,48	4,67
K средн.	0,35	1,09	4,27	0,36	1,53	4,82
	Q ₈₈₋₇₈ =2,91	Q ₉₈₋₈₈ =3,91	Q ₈₈₋₇₈ =4,22	Q ₉₈₋₈₈ =3,22		
	E = 26,8 ккал	E = 38,2 ккал	E = 37,2 ккал	E = 30,9 ккал		

Рассматривая коэффициенты скоростей гидролиза 0,1N HCl и 0,1N H₂SO₄ видим, что они не зависят от вида крахмала, что остается в силе при сравнении с K для картофельного и маисового крахмалов по данным Смирнова. Значения коэффициентов скорости гидролиза (K · 10³) амилоз приведены в табл. 12.

Из таблицы 12 видно, что амилозы гидролизуются с такой же скоростью, что и соответствующие крахмалы.

Сравнительная устойчивость констант как у крахмалов, так и у амилоз дает возможность предположить, что в процессе гидролиза происходит равномерный разрыв связей обих для крахмала и для амилоз, т.е. α - 1,4, а α - 1,6, которые присутствуют в крахмале, разрываются на более поздних этапах гидролиза, так как по данным Свенсона гидролизуются в 4,06 раза труднее, нежели α - 1,4 связи.

V O. O. 1582

Таблица 11.

Гидролиз крахмалов 0,1 N H₂S O₄

τ, мин	K · 10 ³ , мин ⁻¹ , при t °C крахмалов													
	г о р о х а						ф а с о л и							
	88	!	98	!	108	!	88	!	98	!	108			
15	-		-		9,19		-		-		6,82			
30	0,61		2,66		8,36		0,52		2,22		7,84			
60	0,68		2,62		8,93		0,65		2,29		7,67			
90	-		-		9,18		-		-		7,70			
120	0,59		2,62		10,15		0,68		2,13		7,58			
180	0,59		2,78		-		0,64		2,32		-			
240	0,60		3,00		-		0,66		2,24		-			
300	0,62		-		-		-		-		-			
360	0,63		-		-		-		-		-			
К средн.	0,62		2,63		8,92		0,66		2,24		7,70			
Q	98-88=4,42		Q		108-98=3,39		Q		98-88=3,39		Q		108-98=3,4	
E	=39,4 ккал;		E		=34,2 ккал;		E		=32,4 ккал;		E		=34,6 ккал	

Таблица 12

Гидролиз амилоз 0,1 N HCl

τ, мин	K · 10 ³ , мин ⁻¹ , при t °C амилоз									
	г о р о х а			ф а с о л и						
	88	!	98	!	88	!	98			
30	1,44		4,50		1,52		3,43			
60	2,48		4,64		1,50		4,06			
120	1,20		4,41		1,41		4,96			
180	1,36		4,00		1,51		4,54			
240	1,42		4,01		1,58		5,08			
К средн.	1,38		4,31		1,50		4,51			
Q	98-88=3,12		Q		98-88=3,01		Q		98-88=3,01	
E	=30,1 ккал;		E		=29,2 ккал		E		=29,2 ккал	

3. Ферментативный гидролиз

Действие амилолитических ферментов на зернобобовые крахмалы изучено сравнительно мало и описано в работах Кургатникова, Княгиничева, Зейдеманна.

Изучение действия ферментов на зернобобовые крахмалы необходимо для оценки специфики строения, определения их пищевых достоинств.

Мы изучали действие на крахмалы гороха и фасоли кристаллических, чистых ферментов (α - амилаза из *Aspergillus Oryzae*, полученная в институте биохимии АН СССР Р.В. Фениковой и β - амилаза, полученная из Гейдельбергской производственной лаборатории) и технических (оризин, выделенный в НИИ ферментной и спиртовой промышленности, и вытяжка солода). В последнем случае определялась возможность применения ферментативного гидролиза в промышленности.

Для исследования механизма α - амилолиза использовали 1%-ный клейстер крахмалов с добавлением фермента в расчете 1 ед. на 1 г крахмала. Гидролиз вели в ацетатном буфере при $pH = 5,2$, $t = 30^{\circ}C$.

Через определенные промежутки времени отбирались пробы, в которых определялись редуцирующие вещества до (PV_t) и после 2-х часового гидролиза 2% HCl (PV_{t_1}) с целью установления образования декстринов.

Ход α - амилолиза крахмалов гороха и фасоли идентичен и представлен на рис. 2.

Сравнивая значения PV_{t_1} и PV_t , в определенные промежутки времени, можно подсчитать среднюю степень полимеризации олигосахаридов, перешедших в исследуемый раствор ($СП = \frac{PV_{t_1}}{PV_t}$).

Расчеты показали, что СП декстринов уменьшается с 10 (15 мин гидролиза) до 3-2 (через 4 часа гидролиза).

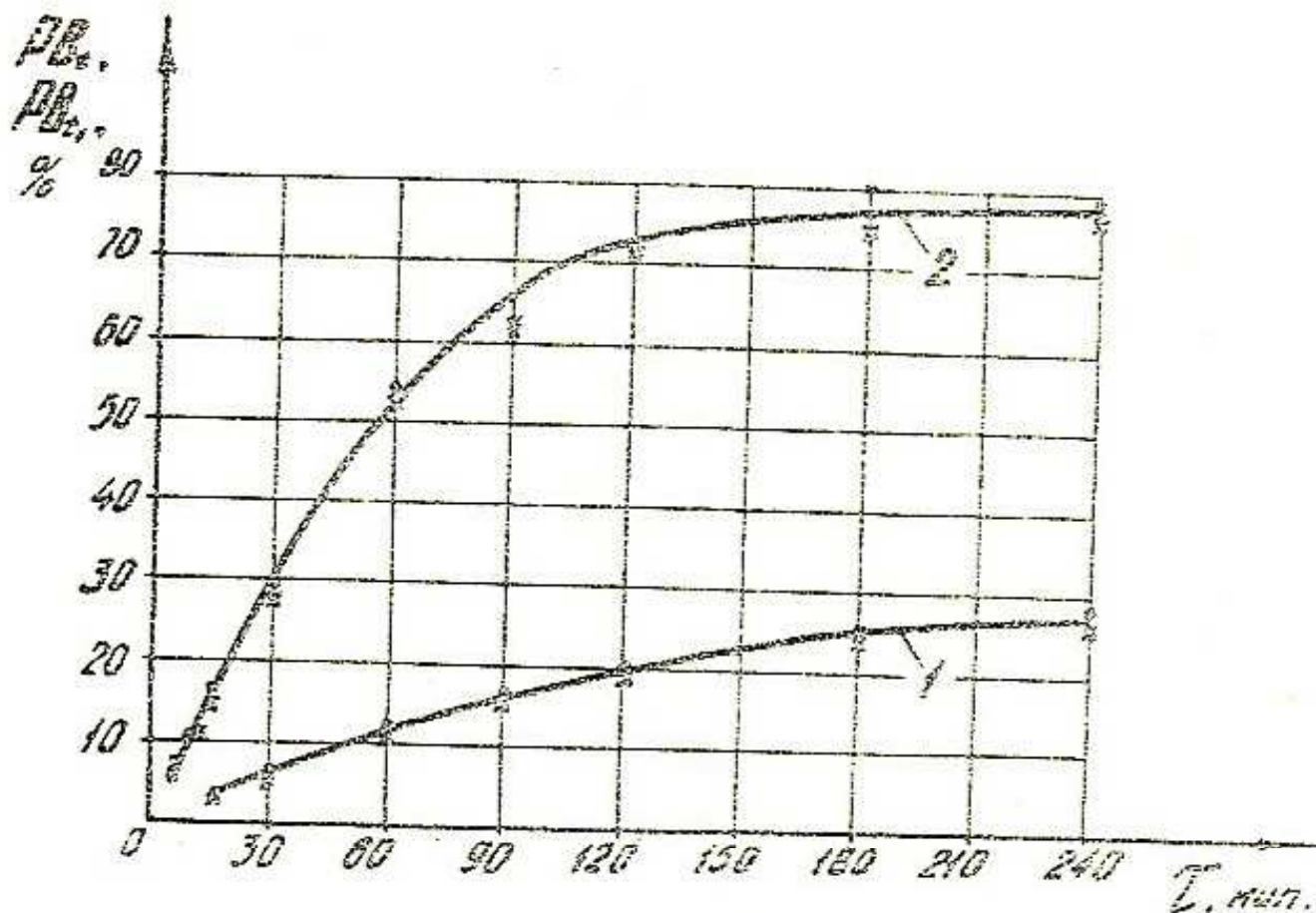


Рис. 2.

α - амилолиз крахмалов гороха (·) и фасоли (×).
1 - PV_t , 2 - PV_t

Хроматография проб, отобранных через определенные промежутки времени в процессе α -амилолиза крахмалов гороха и фасоли показали, что в начальные промежутки времени образуются лишь следы низкомолекулярных декстринов, в конечные - интенсивно проявляются пятна мальтотриозы и мальтозы, а высшие сахара исчезают. Очевидно, процесс образования этих сахаров при α -амилолизе горохового и фасолевого крахмалов больше зависит от специфики фермента, чем от субстрата. На хроматограммах отсутствуют пятна глюкозы и сахаров с α -1,6 связью, что указывает на определенную упорядоченность разрыва гликовидных связей.

На основе полученных данных вычислили коэффициенты скорости реакций по уравнению первого порядка. Данные представлены в табл. 13.

Таблица 13

Кинетика α -амилолиза зернобобовых крахмалов

τ , мин	x	$a - x$	$K \cdot 10^3$, мин ⁻¹
15	2,25	77,75	1,89
30	4,80	75,20	2,07
60	9,40	70,60	2,08
90	14,20	65,80	2,16
120	18,03	61,97	2,12
180	24,09	55,91	1,99
240	28,74	51,26	1,85

Сравнительное постоянство коэффициентов скоростей гидролиза говорит о равномерности суммарного процесса гидролиза α -амилазой, хотя и представляет собой сложную цепь последовательных реакций упорядоченного разрыва определенных гликозидных связей.

С целью выявления предела осахаривания техническими ферментами, изучали действие диастаза - смеси α - и β -амилаз и оризина, представляющего в основном α -амилазу с примесями β и протеолитических ферментов.

Гидролиз вели в аналогичных условиях при которых проводили α -амилолиз. Данные по гидролизуемости техническими ферментами крахмалов гороха и фасоли представлены в табл. 14.

Для изучения хода гидролиза пробы отбирались в спирт. При этом останавливалось действие фермента и выпадали в осадок высокомолекулярные декстрины. В спиртовых вытяжках определялись редуцирующие вещества (PV_t); дополнительный их гидролиз приводил к возрастанию редуцирующей способности (PV_{t_1}), что указывало на переход в спиртовой раствор олигосахаридов.

Таблица 14

Гидролиз зернобобовых крахмалов техническими ферментами

Продол- жительность, сутки	Степень осахаривания крахмалов							
	г о р о х а				ф а с о л и			
	диастазом		оризином		диастазом		оризином	
	PV_t	PV_{t_1}	PV_t	PV_{t_1}	PV_t	PV_{t_1}	PV_t	PV_{t_1}
1	39,36	92,61	42,52	91,52	39,32	81,81	41,14	95,06
2	47,55	95,62	61,51	90,94	45,47	87,97	67,99	84,98
3	55,88	97,89	78,70	93,99	49,20	-	79,42	90,43
4	58,25	90,90	73,49	88,18	56,80	91,56	82,92	-
5	57,41	94,65	-	-	55,26	97,97	-	-

Из таблицы 14 видно, что за первые сутки крахмалы разрушаются ферментами до растворимых в спирте сахаров почти полностью ($PV_{t_1} > 90\%$). Постепенное возрастание величины PV_t с течением времени указывает на вторичный процесс: гидролиз декстринов до низкомолекулярных углеводов, причем конечными продуктами действия оризина является глюкоза со следами мальтозы, а диастаза — мальтоза и глюкоза. Это видно из сопоставления значений PV_{t_1} и PV_t и из хроматограмм конечных продуктов.

Известно, что β -амилаза расщепляет молекулы полисахаридов крахмала постепенно, последовательно освобождая звенья мальтозы из разветвлений. Так как в точках ветвлений действие фермента прекращается, мы провели β -амилолиз зернобобовых крахмалов кристаллической β -амилазой с целью определения степени их разветвленности.

Расщепляемость горохового и фасолевого крахмалов и выделенных из них амилоз соответственно равна 55,63; 52,21; 82,90 и 90,80%. На основании данных предела осахаривания β -амилазой возможно считать, что крахмал фасоли более разветвлен, чем крахмал гороха. Это подтверждают и результаты периодатного окисления.

Изучая действие ферментов на крахмал, мы убедились в том, что клейстеризованный и неклеястеризованный крахмалы обладают различной ферментативной атакуемостью: По Княгиничеву это обуславливается малой способностью крахмальной „оболочки“ подвергаться действию амилолитических ферментов.

Эта часть зерен горохового и фасолевого крахмалов была выделена по методу Княгиничева действием 30%-ного раствора салицилата натрия, при этом содержание „оболочек“ составило 74,15% для горохового и 70,19% для фасолевого крахмалов.

„Оболочки“ (нерастворимые в салицилате натрия) представляли собой белые, легкие порошки, нерастворимые в горячей воде, дающие сине-фиолетовую окраску с йодом, крахмалистое вещество (растворимое в 30%-ном салицилате натрия) на воздухе превращалось в нерастворимые пленки, в свежесделанном состоянии давало прозрачные растворы, окрашивающиеся йодом в синий цвет.

Хроматографический анализ гидролизатов „оболочек“, полученных при 3-х часовом кипячении 2%-ной HCl , показал присутствие глюкозы и мальтотриозы, которая расщепилась при более жестком гидролизе (80%-ной H_2SO_4). Перйодатное окисление и β -амилолиз показал несколько большую разветвленность этой части крахмального зерна, нежели цельного крахмала. ИК-спектры оказались идентичными спектрам соответствующих крахмалов: помимо присутствия полосы поглощения в области 1600 см^{-1} , характерной для бензольного кольца и $-COONa$, что указывает на присутствие следов салицилата натрия в препаратах.

По данным литературы известно, что крахмальное зерно имеет слоистую структуру, причем наружная часть каждого слоя более прочная и высокомолекулярная. При действии реагентов, растворяющих внутренние части слоев, происходит сближение внешних частей, которые и образуют „оболочку“ крахмального зерна.

Основываясь на полученных нами данных, возможно

предположить, что салицилат натрия относится к реагентам, растворяющим более линейную и низкомолекулярную часть крахмального зерна, позволяя выделить внешние части слоев, представляющие собой более разветвленные полисахариды.

III. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЗЕРНОБОБОВЫХ (ГОРОХА И ФАСОЛИ)

Характеристика некрахмалистых полисахаридов зернобобовых культур важна при оценке пищевых достоинств и технологии переработки зерна.

Гемицеллюлозы получали из остатка после выделения крахмала из муки бобовых. Из массы удаляли водо-, соле- и спирторастворимые белковые вещества и дополнительно разрушали остатки крахмала амилолитическими ферментами, после чего отмывали водой растворимые сахара до отрицательной реакции с антроном. Содержание ЛГП в препаратах составляло 63,8% для гороха и 57,5% для фасоли. Результаты хроматографического анализа гидролизатов, полученных 3-х часовым кипячением с 2%-ной H_2SO_4 представлены в табл.15.

Таблица 15

Моносахаридный состав гидролизатов гемицеллюлоз зернобобовых (в % на абс. сух.вещество)

Культура	Галактоза	Глюкоза	Арабиноза	Ксилоза	Уроновые кислоты
Горох	7,70	30,20	21,00	4,90	следы
Фасоль	3,84	27,92	18,62	6,81	следы

По данным таблицы видно, что гемицеллюлозы гороха и фасоли построены из одних и тех же моноз, однако соотношение между галактозой, глюкозой, арабинозой и ксилозой для гороха выражается 2:6:4:1, а для фасоли, соответственно, 1:7:5:2. Присутствие в гидролизатах ксилозы, арабинозы и уроновых кислот обуславливается содержанием

в семядолях арабоглюкуронооксиана, галактозы и глюкозы возможно за счет гидролиза галактанов и глюканов.

Для изучения кинетики гидролиза, препараты гемицеллюлоз нагревали при 101°C 2% HCl определенные промежутки времени. В растворах после фильтрования осадков определяли редуцирующие вещества PB_t , параллельно "инвертировали" данные растворы, увеличивая время кипячения до 4-х часов, после чего снова определяли PB_{t_1} , что давало возможность выявить промежуточные продукты гидролиза в виде олигосахаридов. В каждом растворе определяли отдельные моносахариды количественной бумажной хроматографией. Коэффициенты скорости реакции рассчитывали по уравнению 1-го порядка. Результаты приведены в табл. 16.

Таблица 16

Кинетика гидролиза гемицеллюлоз зернобобовых

τ , час	$\text{PB}_t(x)$	$a - x$	PB_{t_1}	K , час $^{-1}$	$\Delta \text{PB} = \text{PB}_{t_1} - \text{PB}_t$
г о р о х					
0,5	41,2	22,6	52,6	2,076	11,40
1,0	51,4	12,4	56,3	1,638	4,90
1,5	55,1	8,7	58,2	1,329	3,10
2,0	59,9	3,9	61,2	1,390	1,30
3,0	63,8	0	63,8	-	0
ф а с о л ь					
0,5	40,9	16,5	44,9	2,487	4,02
1,0	44,1	13,4	51,8	1,438	6,75
1,5	47,5	10,0	55,6	1,165	8,13
2,0	51,9	5,6	57,2	1,165	5,34
3,0	56,6	0,9	57,5	1,386	0,86

Коэффициент скорости гидролиза гемицеллюлоз гороха и фасоли достигает наибольшей величины на первом этапе реакции и затем стабилизируется. Величина K характеризует скорость разрыва гликозидных связей ксилана, объединяющих остатки арабофуранозы и ксилозы с одной стороны, а с другой два остатка ксилопиранозы. Одновременно расщепляются и другие полисахариды, влияющие на значения K .

Процесс накопления моносахаридов в гидролизатах показан на рис. 3.

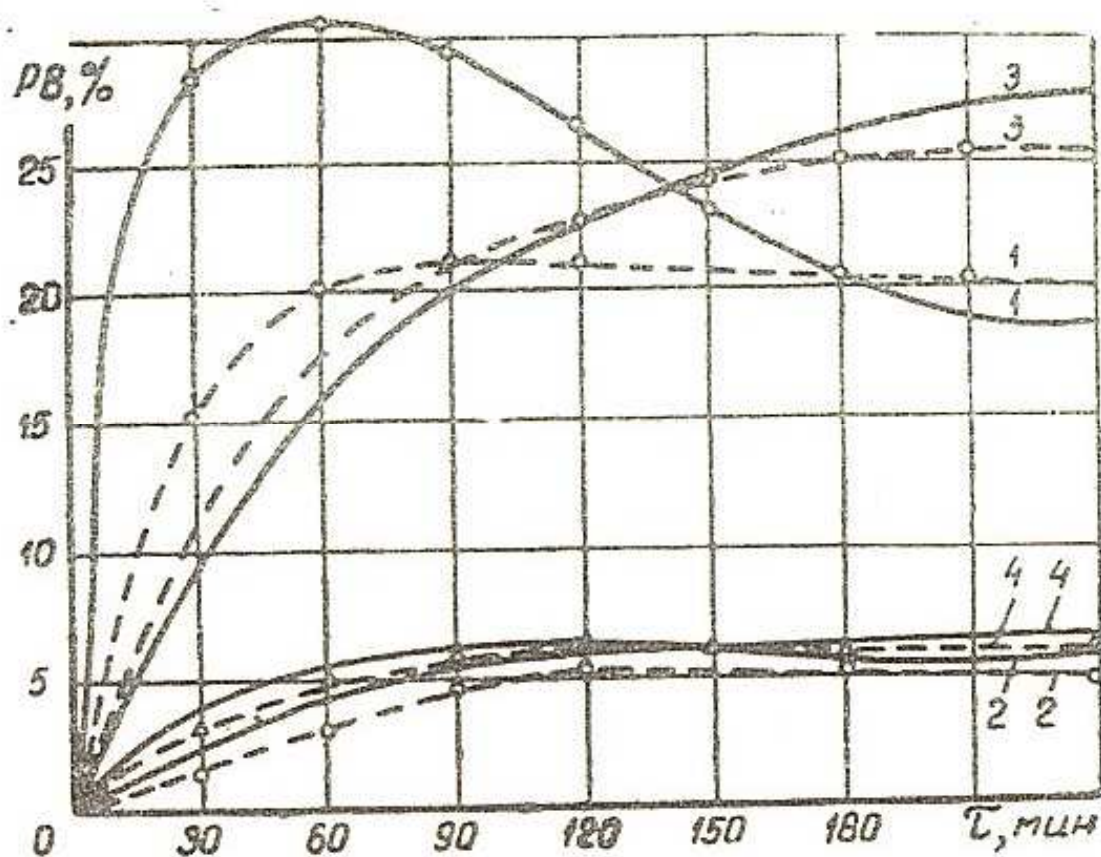


Рис. 3.

Накопление моносахаридов в процессе гидролиза гемицеллюлоз гороха (—) и фасоли (---): арабинозы (1), глюкозы (3), ксилозы (2), галактозы (4).

Из рисунка видно, что в первоначальный момент идет отщепление арабинозы, что обусловливается малой устойчивостью связи между арабофуранозой и ксилопиранозой. Содержание арабинозы в гидролизате гороха за 30 мин. нагревания преобладает. Иное для фасоли: вначале накапливаются

с равной скоростью глюкоза и арабиноза, что можно объяснить присутствием в фасоли своеобразного арабоглюкана, отличающегося малой устойчивостью к гидролизу.

Рассматривая значения ΔPV в таблице 15, можно сделать вывод о большей растворимости в кислотах гемицеллюлоз гороха, нежели фасоли, у которой ΔPV достигает максимума ко второму часу гидролиза. Это явление можно объяснить либо спецификой анатомического строения сырья, либо особенностями строения и надмолекулярной структуры полисахаридов, входящих в состав гемицеллюлоз.

Гидролиз целлюлозы целлолигнина, оставшегося после разложения 2%-ной HCl в течение 3-х часов гемицеллюлоз, проводили по методу Шаркова 10%-ным раствором серной кислоты при модуле 40 и температуре 88 и 98°C. Коэффициент скорости гидролиза рассчитывали по уравнению 1-го порядка, указанному выше, где a — содержание целлюлозы в препаратах гороха и фасоли, равное 48,28 и 45,30% соответственно. Данные таблицы 17 показывают, что величины K (часового коэффициента скорости гидролиза) этой реакции непостоянны, достигают наибольшей величины в начальный момент и затем стабилизируются.

Коэффициент скорости гидролиза целлюлозы семян гороха в два раза больше аналогичной величины фасоли. По углеводному составу трудногидролизуемые полисахариды семян бобовых состоят из глюкозы со следами арабинозы.

Таблица 17

Кинетика гидролиза целлюлозы гороха и фасоли

τ , час	Количество, %		K, час ⁻¹	Количество, %		K, час ⁻¹
	x	$a-x$		x	$a-x$	
	г о р о х а			ф а с о л и		

 $t=88^{\circ}\text{C}$

0,5	2,6	45,7	0,114	1,3	44,0	0,056
1,0	3,7	44,6	0,080	2,3	43,0	0,051
2,0	6,4	41,9	0,071	3,3	42,0	0,038
3,0	7,0	41,3	0,052	4,6	40,7	0,036
4,0	7,8	40,5	0,044	5,1	40,2	0,030
5,0	8,0	40,3	0,036	5,5	39,8	0,026
6,0	8,6	39,6	0,033	5,6	39,7	0,022

 $t=98^{\circ}\text{C}$

0,5	4,5	43,8	0,192	3,1	42,2	0,143
1,0	7,5	40,8	0,168	5,6	39,7	0,123
2,0	10,3	38,0	0,120	7,3	38,0	0,088
3,0	14,8	33,5	0,126	8,0	37,3	0,065
4,0	16,2	32,1	0,102	8,1	37,2	0,048
5,0	19,0	29,3	0,100	8,4	36,9	0,041
6,0	22,3	26,0	0,103	8,4	36,9	0,034

ІУ. РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СЫРЬЯ

В нашей работе было показано сходство крахмала гороха с кукурузным и картофельным, как по строению, так и по отношению к кислотному и ферментативному гидролизу, что обуславливает возможность их взаимозаменяемости. В связи с этим представляет интерес разработка методов комплексной переработки гороха с одновременным выделением белков, крахмала и определение путей их использования в народном хозяйстве.

Для выделения крахмала из зерна гороха мы применили в лабораторных условиях установку, предложенную ВНИИ крахмалопродуктов „завод на столе“. Зерно предварительно замачивали в 0,25%-ном растворе $S O_2$ при $50^{\circ}C$ в течение 48 часов. Замочную жидкость сливали, а набухшее зерно с новой порцией теплой воды измельчали 8 минут. Полученную кашину пропускали с водой через крупные и мелкие сита для отделения крупной и мелкой мезги. Окончательную отмывку крахмала проводили на желобе длиной 3 м с наклоном 2 мм на 1 погонный метр, где происходило отделение от глютена, смываемого водой.

В полученном крахмале содержание $S O_2$ было в 5 раз больше требования по стандарту, поэтому были поставлены опыты по применению замочной жидкости с более низким содержанием $S O_2$. Результаты представлены в табл. 18.

Из таблицы видно, что с уменьшением концентрации $S O_2$ понижается содержание его в полученном крахмале и меняется соотношение получаемой мезги, крахмала и глютена в сторону большего выхода крахмала и глютена.

Таким образом, оптимальная концентрация $S O_2$ в замочной жидкости — 0,07–0,1%. Растворы с более низкой концентрацией не применялись, ввиду опасения микробного заражения. Мезгу и глютен исследовали на содержание азота. Установлено, что содержание белка в крупной мезге около 17%, в мелкой — 31% и глютене — 83%, а выходы этих пре-

препаратов соответственно равны 14%, 8% и 25%. Высокое содержание белка и крахмала в мезге делает возможным употреблять ее в качестве корма. Глютен, содержащий около 3% крахмала представляет собой почти чистый белок и, как показала бумажная хроматография гидролизата, состоит из цистина, аспарагиновой кислоты, серина, глицина, глутаминовой кислоты, аланина, пролина, тирозина, лизина, аргинина, треонина, метионина, валина, фенилаланина и лейцина, причем семь последних являются незаменимыми.

Таблица 18

Баланс продуктов при получении крахмала

Содержание SO_2 в растворе, %	Содержание сухих веществ, %		Мезга				Выход крахмала, %	Выход глютена, %	Содержание SO_2 мг/кг возд. сухого крахмала
			крупная		мелкая				
	в за-мочной воде	в промывных водах	выход %	содержание крахмала %	выход %	содержание крахмала %			
0,25	9,6	0,44	14,67	37,7	13,33	48,4	36,33	14,33	266
0,10	8,31	0,37	16,67	37,1	7,00	44,2	39,67	17,67	100
0,07	8,01	0,19	14,00	35,6	7,77	55,1	40,00	24,67	43

Выделенный крахмал представлял собой белый порошок, по внешнему виду напоминающий рисовый крахмал и по содержанию влаги, золы, SO_2 соответствует требованиям ГОСТа 7697-55, 7699-66, 7698-55.

Таким образом, зерно гороха возможно не только скармливать в целом состоянии, но и подвергать комплексной переработке с получением крахмала по соответствующей технологии крахмалопаточных комбинатов и одновременным выделением кормовой мезги и белкового препарата. Полученный, с 80%-ным выходом от теоретического содержания,

крахмал может быть применен для производства патоки, глюкозы, как формовочный материал и т.д. Мезга может непосредственно утилизироваться в виде корма, а глютен может быть либо белковой добавкой, наподобие соевой, применяемой в промышленности, либо источником важнейших незаменимых аминокислот.

У. В ы в о д ы

1. Качественный состав семян гороха и фасоли одинаков и отличается соотношением компонентов. Его основную часть составляют легкогидролизуемые углеводы, главным образом, крахмал.

Между количественным соотношением компонентов семян гороха и фасоли взятых образцов имеются некоторые отличия: семена фасоли в сравнении с горохом содержат меньше крахмала, но больше лигнина, полиуронидов, азотистых веществ.

2. Крахмал достаточно высокой чистоты можно получить по методике Кургатникова в модификации Княгиничева.

3. По данным определения молекулярных весов, периодатного окисления, β - амилолиза, фасолевый крахмал имеет несколько большую разветвленность и молекулярный вес, чем гороховый.

4. Определены некоторые физические показатели крахмалов: размер зерен, набухаемость, гигроскопичность, температура клейстеризации, вязкость. Фасолевый крахмал отличается меньшим средним размером зерен и более высокой температурой клейстеризации. Величины гигроскопичности, набухаемости, вязкости имеют близкие значения для обоих крахмалов.

5. Оптические свойства крахмалов и выделенных из них амилоз идентичны.

6. Крахмалы и амилозы гороха и фасоли гидролизуются с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент равен 3-4, средняя энергия активации - 34 ккал.

7. d - амилолиз горохового и фасолевого крахмалов протекает по уравнению 1-го порядка с отщеплением низкомолекулярных сахаров с d -1,4 связью.

8. Гидролиз техническими ферментами показал высокую, но не полную расщепляемость зернобобовых крахмалов.

9. Действием салицилата натрия крахмальные зерна гороха и фасоли возможно разделить на две части: растворимую и нерастворимую, обладающую несколько большей разветвленностью по сравнению с цельным крахмалом.

10. Гемипеллюлозы семядолей гороха и фасоли построены из остатков арабинозы, глюкозы, галактозы, ксилозы и небольших количеств уроновых кислот. Соотношение этих сахаров для каждой культуры разное.

11. Кислотный гидролиз гемипеллюлоз характеризуется близкими значениями коэффициентов скорости и специфичным накоплением моносахаридов для обеих культур.

12. Коэффициенты скорости гидролиза целлюлозы гороха в 2 раза выше, чем у фасоли. Целлюлоза семядолей гороха, фасоли гидролизуется легче по сравнению с древесной.

13. Из гороха по методике ВНИИ крахмалопродуктов возможно получение крахмала с выходом 40% от зерна и 80% от теоретического. Оптимальная концентрация SO_2 в замочной жидкости 0,07 - 0,1%.

14. При комплексной переработке семядолей помимо крахмала получается мезга и белковый препарат с выходом до 25% и содержащий 83% белка, в который входят важнейшие незаменимые аминокислоты: лизин, фенилаланин, лейцин, аргинин, треонин, валин и метионин.

15. Выделенный гороховый крахмал по основным показателям отвечает требованиям ГОСТа и похож на майсовый.

16. Мезга, содержащая белок, крахмал и другие полисахариды, может утилизироваться в виде корма, либо в виде добавки в кормовые дрожжи или другие продукты.

По материалам диссертации сделаны доклады

1. На XXVII научной конференции ОТИ имени М.В. Ломоносова, посвященной памяти М.В. Ломоносова. Одесса, апрель 1965.
2. На Всесоюзной научной конференции по вопросам повышения качества зерна, муки и крупы. Москва, октябрь 1965.
3. На межвузовской конференции по химии кислородо-содержащих гетероциклов. Одесса, октябрь 1966.
4. На XXIX научной конференции ОТИ имени М.В. Ломоносова. Одесса, апрель 1967.
5. На IY всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов. Львов, май 1967.
6. На конференции, посвященной итогам научной деятельности преподавательского состава Тираспольского государственного педагогического института имени Т.Г. Шевченко. Тирасполь, апрель 1968.
7. На Всесоюзном симпозиуме на тему: „Физико-химия крахмала и крахмалопродуктов“. Москва, июнь 1968.

Основное содержание диссертации опубликовано в
следующих работах

1. Панасюк Т.Е. Характеристика крахмалов зернобобовых (гороха и фасоли). Тезисы докладов на межвузовской конференции по химии кислородосодержащих гетероциклов (октябрь 1966). Изд. Киевского университета, стр.16, 1966.
2. Дудкин М.С., Панасюк Т.Е. Химический состав семян гороха и фасоли. Известия вузов СССР. Пищевая технология № 1, 49, 1967.
3. Дудкин М.С., Панасюк Т.Е. Исследование химического состава и характеристика крахмалов семян горо-

роха и фасоли. Вопросы повышения качества зерна, муки и крупы. Труды научной конференции, октябрь 1965. в. 58-59, стр. 490. М., 1967.

4. Панасюк Т.Е. Сравнительное исследование полисахаридов зернобобовых культур. Тезисы IУ всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, май 1967, 36. Москва-Львов, 1967.

5. Дудкин М.С., Панасюк Т.Е., Татаркина Г.В. Состав и кинетика гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы семядолей гороха и фасоли. Известия вузов СССР. Пищевая технология, № 2, 29, 1968.

6. Панасюк Т.Е., Дудкин М.С. Характеристика крахмалов семядолей гороха и фасоли. Известия вузов СССР. Пищевая технология № 3, 28, 1968.

7. Панасюк Т.Е., Дудкин М.С. Ферментативный гидролиз крахмалов зернобобовых. Известия вузов СССР. Пищевая технология № 4, 29, 1968.

БР 03173 Подписано к печати 4/XI-68 г. Объем 1,7 печ.л.
Уч.изд.л. 1,9 Заказ № 124 Тираж 180 экз. 1968 г.

Печатная лаборатория ОТИ имени М.В.Ломоносова
Одесса, ул. Свердлова, 112