

Автореф.  
ПЗЧ

ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

*А. П. ПИСАНСКИЙ*

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

НЕКОТОРЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЗЕРНА КУКУРУЗЫ И КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА,  
ВЫДЕЛЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ  
И ПОДВЕРГНУТОГО ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Переучет 1987

Научный руководитель —  
доктор биологических наук,  
профессор Н. В. РОМЕНСКИЙ.

ОДЕССА—1964

МИНИСТЕРСТВО  
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

*А. П. ПИСАНСКИЙ*

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

НЕКОТОРЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЗЕРНА КУКУРУЗЫ И КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА,  
ВЫДЕЛЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ  
И ПОДВЕРГНУТОГО ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель —  
доктор биологических наук,  
профессор Н. В. РОМЕНСКИЙ.

ОДЕССА—1964

v 014435

Работа выполнена на кафедре биохимии зерна и зерноведения Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова:

Одесский технологический институт им. М. В. Ломоносова направляет Вам автореферат диссертации «Некоторые биохимические свойства зерна кукурузы и кукурузного крахмала, выделенного разными способами и подвергнутого гамма-облучению», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук инженером А. П. Писанским.

Автореферат разослан «18» *август* 1965 г.

Защита диссертации состоится «25» *август* 1965 г.

Ваши отзывы и замечания в двух экземплярах просим направлять по адресу: г. Одесса, ул. Свердлова № 112, Технологический институт.

Ученый секретарь Совета

*С. В. 14425*  
(В. ЯКОВЕНКО)



## ВВЕДЕНИЕ

Программой КПСС, принятой на XXII съезде партии, предусмотрено значительное увеличение производства зерновых культур: пшеницы, кукурузы и др.

Кукурузоперерабатывающие заводы дают для народного хозяйства такие ценные продукты, как крахмал, патока, глюкоза, различные производные крахмала для специальных целей, экстракт, пищевое масло и прочее.

Семилетним планом намечен значительный рост кукурузо-крахмальной промышленности. В 1965 году из кукурузного крахмала будет получено 445 тыс. тонн патоки, выпуск глюкозы возрастет более чем в 10 раз, производство сухого кукурузного крахмала составит 96,3 тыс. тонн. Из зерна кукурузы вырабатывают муку, применяемую в смеси с пшеничной, в пределах до 10% для улучшения «слабой» муки или ржаной для выпечки хорошего по вкусу и питательного хлеба, торта, слоек, кексов, печения и т. д. (Н. П. Козьмина, 1959). Бело-зерные сорта кремнистой и полукремнистой кукурузы используются для производства высококачественных круп.

Многие отечественные и зарубежные исследователи изучали химический состав зерна кукурузы различных гибридов и сортов, но дифференцированное изучение отдельных анатомических частей зерна, — важность которого отмечалась В. Л. Кретовичем (1942), Н. В. Роменским (1949), М. Г. Голлик (1954), — проводилось немногими.

Все возрастающая доступность различных источников ионизирующих излучений делает желательным изыскание путей рационального использования этого вида радиации в пищевой промышленности и в сельском хозяйстве А. М. Кузин (1955).

На протяжении последних лет во многих странах — СССР, США, Бельгии, Германии, Франции, Югославии и др. — продолжалось интенсивное изучение проблемы воздействия ионизирующих излучений на зерно и муку, одним из основных компонентов которых является крахмал.

Наряду с этим некоторые вопросы биохимических свойств крахмала, связанные с его структурой, как например: ферментативная атакуемость крахмальных зерен, имеющая

практическое значение в хлебопечении (А. И. Опарин, 1940; Кент-Джонес, 1957), в пивоварении (Мак-Рей, 1961), при получении мальтозной патоки в крахмало-паточном производстве (С. Ф. Кравченко, А. А. Трухачева, 1963); или нативность и способ выделения крахмала, важные для теории и практики; или вопрос о действии ионизирующего излучения на кукурузный крахмал — остаются слабо изученными.

Отдельные вопросы структуры и свойств крахмала не нашли еще единодушного признания и остаются дискуссионными. Это еще в большей степени осложняет работу исследователей в направлении выяснения деталей строения крахмала.

Интерес к изучению крахмала значительно возрос, так к 1957 г. было опубликовано почти 14 тыс. работ (М. Ульман). Это указывает также на трудности решения многих дискуссионных вопросов.

*Задачей нашего исследования было изучение биохимических свойств целого зерна и его анатомических частей некоторых гибридов и сортов кукурузы, способов выделения из него крахмала и физико-химических свойств крахмальных зерен, подвергнутых гамма-облучению.*

Диссертационная работа состоит из двух частей: литературного обзора и результатов экспериментов.

Обзор литературы включает описание биохимических свойств и продовольственного значения зерна кукурузы, а также структурных особенностей крахмальных зерен в связи с их свойствами и действием радиации.

В диссертационной работе, изложенной на 194 страницах машинописного текста, приведены 43 таблицы, 24 рисунка и список литературы — 160 названий на русском языке и 134 названия на иностранных языках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### НЕКОТОРЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗЕРНА КУКУРУЗЫ

**а) Химическая характеристика зерна изученных сортов и гибридов кукурузы в связи с анатомическим строением и переработкой его в мукомольно-крупяной промышленности**

Для решения поставленной задачи были взяты сорта и гибриды наиболее распространенных разновидностей кукурузы (зубовидной, кремнистой и восковидной); Стерлинг, ВИР 25, ВИР 42, Белая кремнистая 48, Белая кремнистая 16, Воронежская 76, Краснодарская белая восковидная\*; одни из них районированы на значительных площадях Союза, дру-

\* Семена сортов и гибридов кукурузы были любезно предоставлены нам Лауреатами Ленинской премии проф. А. С. Мусийко и канд. биол. наук М. И. Хаджиновым, за что выражаем им глубокую благодарность.

гие — перспективны для пищевой промышленности и мало изучены в биохимическом отношении.

В целом зерне и его анатомических частях определяли содержание крахмала, общего азота с пересчетом на «сырой» протеин, жира, «сырой» клетчатки и зольных веществ общепринятыми методами. По весовому соотношению анатомических частей рассчитывали распределение основных веществ. Пределы колебаний основных веществ в исследуемых гибридах и сортах кукурузы приведены в таблице 1, из которой видно, что химический состав целого зерна и его анатомических частей является нестабильным и подвержен значительным колебаниям в зависимости от агротехнических условий возделывания и наследственных особенностей сортов и гибридов кукурузы.

Основные химические вещества кукурузного зерна распределены по его анатомическим частям неравномерно. Между зольностью и содержанием клетчатки вне зависимости от сорта или гибрида, не существует прямой количественной зависимости ни в целом зерне, ни в отдельных его анатомических частях; подтверждается один из основных выводов проф. Н. В. Роменского, сделанный им при исследовании важнейшей зерновой культуры — пшеницы (1935—1949). Поэтому зольность кукурузной крупы и муки ни в какой мере не может служить критерием для оценки их качества. Критерием полноты отделения оболочек должно стать содержание клетчатки, а полноты отделения зародыша — содержание жира.

### б) Об углеводно-амилазном комплексе зерна кукурузы

Так как основными компонентами запасных веществ у кукурузы, определяющими питательную ценность этой культуры, являются углеводы, то дальнейшее изучение будет направлено на выявление особенностей углеводно-амилазного комплекса. Углеводно-амилазный комплекс зерна кукурузы изучался по таким показателям: содержание крахмала и его фракций — амилозы и амилопектина, ферментативная атакуемость выделенного крахмала по количеству образовавшейся мальтозы и нативного (находящегося в муке), по вязкости на амилографе Брабендера в присутствии солодовой вытяжки амилаз, содержание редуцирующих веществ (РВ), автолитическая активность в процентах водорастворимых веществ, содержание безазотистых экстрактивных веществ, активность амилаз, выраженная в мг мальтозы на 1 г сухого вещества крахмала и титруемая кислотность в градусах. В таблице 2 приведена часть результатов. Из таблицы видно, что среди изученных образцов кукурузы кремнистые сорта заметно отличаются меньшим содержанием крахмала и амилозы, большим количеством РВ, повышенными автолитической и

Таблица I

(в % на абсолютно сухое вещество)

Название частей зерна	Весовое соотношение частей зерна	Содержание и распределение основных веществ*					
		крахмала	"сырого" протеина	жира	"сырой" клетчатки	зола	
1. Целое зерно . . . . .	100	66,5— —75,1	9,3— —13,5	4,3— —5,1	2,2— —2,5	1,4— —1,5	100
2. Ядро (эндосперм с семенной оболочкой) . . . .	81,08—82,96	79,8— —88,9	8,4— —12,9	0,8— —1,1	0,6— —0,7	0,26— —0,34	13,5— —17,3
3. Зародыш . . . . .	11,14—12,62	6,0— —8,8	18,1— —21,2	29,6— —33,6	4,6— —5,6	9,0— —10,4	76,9— —80,7
4. Плодовая оболочка с чехликом . . . . .	6,13—6,82	4,6— —6,6	6,6— —7,7	3,9— —4,5	18,3— —22,4	0,8— —1,7	5,1— —6,2

\* Все данные округлены до десятых долей процента.

ферментативной (амилазной) активностями и титруемой кислотностью.

Таблица 2

(в % на абсолютно сухое вещество)

Сорт или гибрид кукурузы	Содержание крахмала	Фракция крахмала от общего содержания		Редуцирующие вещества, % глюкозы	Автолитическая активность (% водорастворимых веществ)	Вязкость нативного крахмала по Брабендеру (Е)	
		амилоза	амилопектин			без солодовой амилазы	в присутствии солодовой амилазы
Белая кремнистая 48 . . .	67,90	16,7	83,3	2,18	30,8	960	690
Белая кремнистая 16 . . .	66,50	14,9	85,1	1,77	31,0	980	550
Воронежская 76 . . . . .	66,90	16,0	84,0	1,83	31,2	980	650
Стерлинг . . . . .	68,80	17,8	82,2	1,16	29,2	820	440
ВИР 25 . . . . .	70,10	17,0	83,0	1,08	26,4	> 1000	880
ВИР 42 . . . . .	69,00	21,0	79,0	1,10	28,6	710	500
Краснодарская белая восковидная . . . . .	75,10	0	100	1,57	42,7	820	180

Все сорта и гибриды обладали достаточно высокой амилолитической активностью, определенной по методу действия вытяжек на картофельный крахмал (И. В. Глазунов, 1938) и по методу Рамзей — ВНИИЗ при прочих равных условиях (температура 40°C, рН=5,6). Кроме того, изучалась податливость выделенных крахмальных зерен действию ферментов глицериновой вытяжки ячменного солода, которая была наибольшей у восковидной кукурузы и значительно меньшей у зубовидной кукурузы ВИР 25. Краснодарская белая восковидная кукуруза отличается максимальным содержанием водорастворимых веществ после автолиза, а также наибольшим снижением максимума вязкости крахмала при клейстеризации его в присутствии солодовой амилазы. Это можно объяснить особым строением молекулы крахмала, состоящего из амилопектина с большой степенью ветвления, и, в связи с этим, наличием большого числа точек возможного контакта между амилопектином и активными центрами ферментов. Кукуруза ВИР 25 отличается значительно меньшей автолитической активностью, высокой вязкостью мучного клейстера и низкой ферментативной атакуемостью нативного крахмала.

Исследование свойств клейстеров нативных и модифицированных крахмалов проводилось многими учеными (В. И. Назаровым, 1940—1953; Т. Шох, 1957). Были найдены кри-

вые клейстеризации, формы которых характерны для каждого типа изучаемых крахмалов. Исследователи отметили влияние большого числа переменных факторов на процесс клейстеризации. Клейстеризацию крахмальных зерен с разных сортов и гибридов кукурузы в присутствии амилаз изучали немногие.

Сопоставление амилографических кривых клейстеризации по Брабендеру, выделенного крахмала (содержание жира 0,2—0,5%), измельченного ядра (содержание жира см. таблицу 1) и кукурузной муки 65% выхода (содержание жира 1,8—3,0%) показывает, что увеличение содержания жира несколько уменьшает максимальную вязкость клейстера, но характер амилограмм почти не изменялся. Другие авторы наблюдали такое явление при исследовании рисового крахмала (Р. Ферелл, Дж. Пенс, 1964).

Было испытано влияние количества добавленного диастаза на кривые клейстеризации и желатинизации кукурузного крахмала. Оказалось, что после добавления двух миллилитров вытяжки ячменного солода, желеобразующие свойства клейстера восстанавливались полностью. При добавлении больших количеств вытяжки восстановление этих свойств происходило медленнее или клейстер оставался маловязким даже после охлаждения. Необходимо отметить, что для всей серии опытов бралась однажды приготовленная глицериновая вытяжка ячменного солода. Анализ кривых клейстеризации кукурузной муки показывает, что максимальная вязкость клейстера всегда была меньше в присутствии вытяжки ячменного солода в сравнении с вязкостью клейстера без солодовой амилазы, а интервал температуры клейстеризации смещался в сторону повышения. Такое явление мы объясняем тем, что ферментативной атакуемости подвергаются, по-видимому, в большей мере крупные крахмальные зерна, в результате чего относительное содержание мелких зерен, у которых температура клейстеризации выше, несколько возрастает. Обращает на себя внимание, обнаруженный нами факт изменения характера кривых клейстеризации в присутствии амилаз ячменного солода.

При одинаковой первоначальной вязкости клейстеров из муки таких сортов кукурузы как Стерлинг и Восковидной или Воронежской 76 и Белой кремнистой 16 (см. табл. 2), максимальная вязкость после действия амилаз была различной и колебалась в довольно значительных пределах, соответственно 440 и 180 или 650 и 550 Е. Ферментативная атакуемость таким образом, может быть одним из показателей качества крахмал-содержащего сырья. Очевидно, таким способом можно измерять разжижающую силу амилаз из разных источников на определенном, заведомо охарактеризованном субстрате. Для такого испытания требуется совсем небольшое коли-

чество фермента, например, всего 2 мл глицериновой вытяжки ячменного солода.

Изучение разжижающего действия различных амилаз в процессе клейстеризации нативного крахмала имеет большое практическое значение, так как является наиболее важной реакцией в хлебопечении, при затирании в пивоварении и в производстве мальтозной патоки.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРАХМАЛЬНЫХ ЗЕРЕН, ИЗОЛИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

### а) Биохимические и физико-химические свойства выделенных крахмалов

Мы выделяли крахмальные препараты из тех же гибридов и сортов кукурузы такими методами: М. И. Княгиничева (1955), Т. Дж. Шоха (1945), простого отмучивания в дистиллированной воде (М. М. Кургатников, 1936), а также их модификациями. Сравнивали выделенные препараты по наиболее общим показателям степени чистоты и нативности: содержанию азотистых и жировых веществ, цвету, ферментативной атакуемости амилазой ячменного солода, по степени полимеризации (СП) и молекулярному весу (МВ), по величине экстинкции йод-крахмального комплекса и содержанию амилозы, а также по редуцирующей способности. Редуцирующую способность (РС), СП и МВ определяли по методу Хагедорн-Иенсена (Н. Н. Иванов, 1946), величину экстинкции йод-крахмального комплекса и количество амилозы по методу «синего» числа в модификации М. И. Смирновой-Иконниковой с сотрудниками (1961) на отечественном фотоэлектроколориметре. Известно, что химический метод определения СП и МВ по количеству восстанавливающих концевых групп дает заниженные результаты в сравнении с другими физическими и физико-химическими методами (В. Вилан, 1960; Б. Н. Степаненко, 1963), однако мы им пользовались исключительно для целей сравнения, соблюдая с большой точностью равными все прочие условия.

*Таким образом, исследовались такие свойства крахмалов, которые в известной степени характеризовали их структурные особенности.*

Полученные данные приведены в таблице 3, из которой видно, что все показатели изменяются в зависимости от метода изолирования крахмального препарата. Разные методы выделения крахмала дают возможность получать образцы крахмальных зерен с содержанием азотистых веществ от 0,026 до 0,986%, а в пересчете на общий протеин от 0,16, до 6,17%.

Ферментивная атакуемость, СП, МВ и редуцирующая способность крахмальных зерен, выделенных методом Шоха или

модификацией Мейвилда, несколько ниже в сравнении с методом Княгиничева или его модификацией, что можно объяснить более сильным воздействием реактивов в сочетании с предварительной замочкой зерна в метабисульфите натрия.

Т а б л и ц а 3

(в % на абсолютно сухое вещество)

Источник крахмала и метод его выделения	Содержание		Редуцирующая способность, % глюкозы	Степень полиме- ризации (СП)	Молекулярный вес (МВ)	Атакуемость кра- хмальных зерен солодовой амила- зой, % мальтозы	Экстинкция йод- крахмального комплекса
	азота	общего протеина $N \times 6,25$					
<b>Метод М. И. Княгиничева</b>							
Стерлинг . . . . .	0,044	0,28	0,209	478	78000	16,6	0,240
Белая кремнистая 48 . .	0,176	1,10	0,105	952	154500	27,7	0,218
<b>Метод М. И. Княгиничева с изменениями</b>							
Стерлинг . . . . .	0,033	0,21	0,205	490	79000	17,6	0,258
Краснодарская белая восковидная . . . . .	0,026	0,16	0,051	1766	286000	27,3	0,035
Белая кремнистая 48 . .	0,255	1,59	0,073	1372	222000	30,1	0,246
<b>Метод Т. Дж. Шоха</b>							
Стерлинг . . . . .	0,144	0,90	0,190	527	85000	15,1	0,204
Белая кремнистая 48 . .	0,156	0,98	0,320	313	51000	17,5	0,188
<b>Модификация Е. Мейвилда (метода Шоха)</b>							
Стерлинг . . . . .	0,243	1,52	0,373	269	43000	11,6	0,215
Белая кремнистая 48 . .	0,281	1,76	0,435	230	37000	13,2	0,200
<b>Метод простого отмучивания</b>							
Стерлинг . . . . .	0,964	6,03	—	—	—	21,6	—
Белая кремнистая 48 . .	0,754	4,71	—	—	—	23,2	—

Экстинкция йод-крахмального комплекса также изменялась в зависимости от метода изолирования крахмала, что указывает на большую лабильность крахмальных зерен, в результате чего часть водорастворимой фракции крахмала—амилозы может вымываться. Выделенные препараты крахмальных зерен обладали различной редуцирующей способностью, что свидетельствует о нарушении ковалентных связей в первичной структуре крахмала.

В специально поставленных опытах проверяли влияние замачивания зерна кукурузы в 0,45% растворе метабисульфита натрия и 0,2% растворе щелочи. В обоих случаях при отмывании крахмала по методу Княгиничева уменьшалось количество оставшегося азота, а также наблюдалось снижение СП, МВ и йодосвязывающей способности, что подтверждает литературные данные (М. И. Княгиничев, Г. Н. Ляпунова, 1960) о необходимости пересмотра замачивающих сред, содержащих сернистый ангидрид, сернистую кислоту и щелочь.

Таким образом, разные методы выделения препаратов крахмала из кукурузы позволяют получать зернистые, гранульные или структурные крахмалы, которые отличаются от нативных. Поэтому необходимо указывать способ выделения препаратов крахмала и степень его нативности по ферментативной атакуемости амилазой известного происхождения.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной неустойчивости крахмальных зерен.

#### б) О биохимических особенностях крахмальных зерен в связи с их морфологией

При выделении крахмальных препаратов по методу М. И. Княгиничева с изменениями, когда все экстракции проводили не с выделенным крахмалом, а с измельченным зерном или ядром, мы обратили внимание на верхние фракции мелких крахмальных зерен, которые обычно при отмывании отбрасывают вместе с промывными водами. После дополнительных многократных экстракций из этих препаратов были получены совершенно белые крахмальные фракции с небольшим содержанием азотистых веществ (0,02 — 0,03%) и нарушенной морфологической структурой. Некоторые данные о свойствах, характеризующие их структурные особенности, приведены в таблице 4.

Из сопоставления результатов таблиц 3 и 4 видно, что из кукурузы независимо от способа и варианта замочки можно выделить два крахмальных комплекса с различными физико-химическими свойствами. Верхние фракции крахмальных зерен невозможно отделить от основных механическим путем без предварительных экстракций измельченного зерна. Для них характерны сравнительно небольшой молекулярный вес, низкая степень полимеризации и повышенная редуцирующая способность. Быть может, это как раз тот крахмал, который находился в протениновой матрице и был довольно прочно связан с ним (протеином), образуя взаимодействующую систему крахмал—белок.

Наличие в пшенице протеина, прочно связанного с крахмалом, так называемого «хафтипротеина» (НР/крахмала) ра-

нее отмечалось Гессом (1958), Н. П. Козьминой (1959) и другими исследователями. В свете этих данных можно предполагать, наличие также и в кукурузе протеина, связанного с крахмалом.

Т а б л и ц а 4

(в % на абсолютно сухое вещество)

Источник крахмала	Редуцирующая способность в %, глюкозы	Степень полимеризации (СП)	Молекулярный вес (МВ)	Экстинкция йод-крахмального комплекса
<b>I. Замочка зерна в дистиллированной воде</b>				
Стерлинг . . . . .	0,862	116	19000	0,229
ВИР 42 . . . . .	0,253	396	64000	0,165
Белая кремнистая 48 . . . . .	0,630	159	26000	0,180
Воронежская 76 . . . . .	0,753	133	22000	0,130
<b>II. Замочка зерна в метабисульфите натрия</b>				
Стерлинг . . . . .	0,818	123	20000	0,180
ВИР 42 . . . . .	0,740	135	22000	0,121
Белая кремнистая 48 . . . . .	0,515	195	22000	0,161
Воронежская 76 . . . . .	0,767	131	21000	0,187

Общезвестно, что нарушение морфологической структуры крахмальных зерен приводит к увеличению осаживающей способности амилолитическими ферментами. Однако имеются сведения, что кукурузные крахмальные зерна относительно прочны и выдерживают длительные растирающие усилия. (Г. Е. Бэбкок и др., 1960). В связи с противоречивостью литературных данных мы проверяли действие 10-минутного растирания на скорость осаживания основных препаратов крахмала, сравнивая их с картофельным крахмалом. Полученные данные позволяют сделать вывод, что кукурузные крахмальные зерна, как и картофельные, нельзя считать прочными. Эти данные подтверждают взгляды М. И. Княгиничева и Ю. Р. Болховитиной (1960), по мнению которых крахмальные зерна весьма неустойчивы; по их данным даже после длительного хранения без механических воздействий у крахмала снижались МВ и вязкость.

До сих пор в литературе остается дискуссионным вопрос о том, имеется ли корреляция между размером крахмальных зерен и их чувствительностью к разрушению энзимами.

Для решения этого вопроса в основных крахмальных препаратах под микроскопом определяли процентное содержание мелких, средних и крупных крахмальных зерен (соответствен-

но препарат I—19%, 68% и 13%; препарат II — 37%, 54% и 9%; препарат III — 48%, 46% и 6%) и сравнивали препараты по скорости осахаривания в процентах мальтозы за час, два, четыре и шесть часов действия солодовой амилазы, приготовленной однажды для всех опытов. Анализ полученных данных показывает, что, несмотря на значительные различия в процентном содержании, мелких, средних и крупных крахмальных зерен, ферментативная атакуемость и скорость осахаривания для одних и тех же препаратов крахмала почти не изменялись.

Эти и литературные данные (Лыч, Шох, 1961) показывают, что энзимная чувствительность крахмала обуславливается не только размером и формой крахмальных зерен, как об этом трактуется в литературе (И. В. Глазунов, 1938; В. Ф. Миловская, 1940; Н. П. Козьмина, 1959 и т. д.). По-видимому пространственное расположение молекул амилоз и амилопектинов в макромолекуле крахмала и тонкая структура надмолекулярных образований в крахмальных зернах играют определенную роль в процессе взаимодействия их с амилазами. По данным Боллса и Швиммера (1944), Лыч и Шоха (1961) энзимы атакуют в первую очередь те части кукурузных крахмальных зерен, которые имеют меньшее двойное лучепреломление. Надо полагать, что фермент не проникает свободно в молекулярную решетку крахмального зерна (как это имеет место с минеральными кислотами), а ограничивается адсорбцией на определенных доступных поверхностях и участках, пространственная и электронная конфигурация которых сходна с конфигурацией молекул фермента, благодаря чему проявляется сродство субстрата к контактирующему участку фермента.

По современной теории ферментного катализа энзимы образуют с субстратами нестойкие промежуточные соединения (фермент-субстратные комплексы), которые претерпевают несколько стадий превращения (А. Е. Браунштейн, 1962). Ранее было показано (Е. Л. Розенфельд и Е. Г. Плышевская, 1954), что длина наружных ветвей молекул ветвистых полисахаридов играет существенную роль в процессе их комплексования с белками и укорочение концевых ветвей молекул полисахаридов приводит к потере ими способности к комплексообразованию.

В свете этих данных, по-видимому, наиболее вероятным объяснением отсутствия корреляции между размером крахмальных зерен и их атакуемостью энзимами следует искать в частичной или полной потере у выделенных препаратов крахмала способности к комплексованию с ферментным белком в результате деструктивного отщепления боковых ветвей от макромолекул крахмала, которое могло произойти при его выделении как в момент размола зерна, так и в последующих

операциях экстрагирования различными реагентами, что было показано нами выше.

При выделении крахмала необходимо учитывать также возможность взаимодействия его с кислородом воздуха, что может привести к окислительной деструкции молекулы крахмала.

## ДЕСТРУКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА КУКУРУЗНЫЙ КРАХМАЛ

### а) Физико-химические свойства облученных крахмалов

Действие ионизирующих излучений на воздушно-сухой крахмал изучали М. Самец (1956—1960), М. Ульман, М. Рихтер (1959—1962), В. Ф. Орешко, К. А. Коротченко с сотрудниками (1959—1962). Большинство радиохимических исследований проведено с картофельным крахмалом. В последнее время появились работы, освещающие действие сравнительно небольших доз радиации — до 3-х миллионов рентген — на зерно и его продукты. В связи с этим представляет несомненно практический и теоретический интерес изучить эти дозы на кукурузных крахмалах.

Облучение основных препаратов крахмала воздушно-сухого состояния проводили на установке, заряженной радиоизотопом Цезием-137, с мощностью экспозиционной дозы 700 рентген в минуту в Институте биофизики АН СССР\* дозами 900 тыс. рентген и 1860 тыс. рентген, что соответствует 232,18 и 479,84 к/кг (к—кулон) в международной системе единиц СИ.

Результаты исследования представлены в табл. 5, из которой видно, что с ростом экспозиционной дозы увеличивается восстанавливающая способность и щелочная лабильность, а йодосвязывающая способность, СП и МВ препаратов крахмалов уменьшаются. Это можно объяснить деструкцией макромолекул крахмала по основным альфа-1-4- и альфа-1-6-глюкозидным связям с последующим окислением продуктов радиолиза крахмала.

Редуцирующая способность крахмала после облучения дозой 1860 тыс. рентген возросла в 6—28 раз, а щелочное число (щелочная лабильность) увеличилась всего в 1,5—7 раз. Это можно объяснить тем, что действие облучения не ограничивается гидролитическим разрывом глюкозидных связей, но включает также окисление. В исследуемых образцах крахмала определяли содержание амилозы, данные представлены в таблице 6.

\* Считаю своим приятным долгом поблагодарить чл.-корр. АН СССР проф. А. М. Кузина и ст. н. с. Н. М. Березину за предоставленную возможность облучить исследуемые образцы крахмалов.

(в % на абсолютно сухое вещество)

Источник крахмала	Доза облучения тыс. рентген	Редуцирующая способность	Щелочная лабильность	Величина экстинкции йод-крахмального комплекса	Степень полимеризации (СП)	Молекулярный вес (МВ)
		% на сухое вещество				
Стерлинг . . . . .	0	0,205	10,9	0,258	490	79000
	900	0,883	20,6	0,188	113	18400
	1860	1,337	26,2	0,144	75	12100
ВИР-25 . . . . .	0	0,241	27,9	0,250	416	67000
	900	2,005	34,9	0,227	50	8100
	1860	2,720	43,8	0,176	37	6000
ВИР-42 . . . . .	0	0,056	30,6	0,310	1775	287000
	900	0,752	37,6	0,288	133	21600
	1860	1,347	43,4	0,223	74	12000
Белая кремнистая 48 . . . . .	0	0,073	18,3	0,246	1372	222000
	900	1,010	29,7	0,197	99	1600
	1860	1,690	37,9	0,163	59	10000
Белая кремнистая 16 . . . . .	0	0,259	9,0	0,223	387	63000
	900	1,096	18,9	0,158	91	15000
	1860	1,591	25,1	0,124	63	10200
Воронежская 76 . . . . .	0	0,141	21,6	0,234	712	115000
	900	0,823	26,9	0,167	122	19700
	1860	1,936	36,8	0,142	52	8400
Краснодарская белая воско-видная . . . . .	0	0,051	2,4	0,035	1766	286000
	900	0,853	10,8	0,028	117	19000
	1860	1,393	16,2	0,024	72	11600

Таблица 6

(в % на абсолютно сухое вещество)

Источник крахмала	Относительное содержание амилозы при облучении дозами, тыс. рентген		
	0	900	1860
Стерлинг . . . . .	17,8	12,8	9,7
ВИР 25 . . . . .	17,0	15,2	12,0
ВИР 42 . . . . .	21,0	19,4	15,0
Белая кремнистая 48 . . . . .	16,8	13,3	10,8
Белая кремнистая 16 . . . . .	14,9	10,6	8,5
Воронежская 76 . . . . .	16,0	11,2	9,7

Значительное уменьшение молекулярного веса в 6—20 раз (см. таблицы 5 и 6) при небольшом уменьшении количества амилозы в 1,5—2 раза свидетельствует о деструкции в боковых ветвях и лабильных участках макромолекул крахмала; по-видимому, в большей степени разрушаются высокоагрегированные молекулы амилопектинов, так как молекулы амилозы более ориентированы в пачки, чем молекулы амилопектинов, и поэтому в меньшей степени подвергаются деструкции. Таким образом, действие гамма-лучей приводит к деструкции, в основном, высоковетвистых макромолекул амилопектинов и частично линейных макромолекул амилозы, которая сопровождается: разрывом как альфа-1-4- и альфа-1-6-глюкозидных связей, так и других типов связей, равновероятно в любой части макромолекулы крахмала.

#### б) О вязкости крахмалов, подвергнутых гамма-облучению

Изучение вязкости крахмалов, растворенных в 1*n* щелочи показало, что у всех препаратов крахмала уменьшается отношение вязкостей растворов крахмала к вязкости растворителя с увеличением дозы облучения, при этом значительно возрастает растворимость кукурузного крахмала в щелочи и в горячей воде.

Аналогичный эффект был обнаружен В. Ф. Орешко, К. А. Коротченко с сотрудниками при облучении картофельного крахмала дозами 18—20 млн. рентген, что превышало наши дозы в 10 раз. Установленный нами факт повышения растворимости кукурузного крахмала при небольших дозах облучения (до 2-х млн. рентген), представляет практический интерес для технической переработки кукурузного крахмала в соответствующих отраслях промышленности (производство окисленных крахмалов, декстринизация, текстильная промышленность, крахмальные клеи и т. д.).

На основе отношений вязкостей для низких концентраций (до 0,5%) растворов крахмала в щелочи определяли вязкостные характеристики: числа вязкости и логарифмические числа вязкости, значения которых откладывали на графиках и экстраполяцией к нулевой концентрации находили предельные числа вязкости (ПЧВ), которые представлены в таблице 7.

Снижение величины ПЧВ свидетельствует об изменении дисперсности крахмальных зерен, независимо от характера молекулярно-весаго распределения, т. е. под действием облучения происходит диспергирование крахмала. Сравнивая крахмалы из Стерлинг и Краснодарской белой восковидной кукурузы, можно заключить, что степень разветвленности ниже для образцов с большим ПЧВ при одном и том же молекулярном весе.

Источник крахмала	ПЧВ крахмалов, облученных дозами, тыс. рентген		
	0	900	1860
Стерлинг . . . . .	141	67	49
Краснодарская белая восковидная . . . . .	119	64	46
Белая кремнистая 48 . . . . .	99	54	25

Таким образом, под действием сравнительно небольших доз (до 2-х миллионов рентген) происходит диспергирование кукурузных крахмальных зерен до растворимых продуктов по типу «жидкокипящих» крахмалов, которые могут быть применены в соответствующих отраслях промышленности. Показана взаимосвязь между вязкостью крахмала и пространственной конфигурацией крахмальных макромолекул.

### в) Спектрофотометрическое изучение облученных крахмалов

В процессе исследования было обнаружено уменьшение мутности растворов из облученного крахмала при увеличении дозы облучения. Данные нефелометрического изучения этого явления методом светорассеивания на отечественном фотоэлектроннефелометре типа ФЭКН представлены в таблице 8, из которой видно, что величина экстинкции растворов крахмала из Краснодарской белой восковидной кукурузы снизилась в 10,5 раза, из ВИР 42 — в 7,5 раза, из Воронежской 76 в 6 раз, из Белой кремнистой 48 всего в 1,5 раза, что указывает на наличие сортовых особенностей в их структуре. Кроме того, растворы крахмалов = 0,1 процентной концентрации в 1 н щелочи исследовались на СФ-4 в квадратной кювете со стороной квадрата 10 мм под углом 90° при разных значениях длин волн света водородной лампы (для измерения в области 220—350 мк) и лампы накаливания (для измерения в области 320—1700 мк).

Проверку градуировки прибора производили ртутной лампой по линии 546,1 мк. Измерения производились в трех повторностях для двух параллельных навесок, — эталоном служил раствор 1 н щелочи. Средние результаты из 6 измерений наносились на графики для построения кривых абсорбции.

Следует отметить, что спектрофотометрические методы привлекаются еще очень мало к изучению светорассеивающих объектов, таких как растворы крахмалов и др. полисахаридов, хотя необходимость такого применения вполне назрела. Полученные данные (см. табл. 8), методом светорассеяния на отечественном фотоэлектроннефелометре ФЭКН полностью

подтверждают результаты вискозиметрического изучения облученных крахмалов о том, что под действием гамма-квантов происходит диспергирование крахмальных зерен, так как увеличивается прозрачность крахмальных растворов.

Т а б л и ц а 8

Источник крахмала	Доза облучения в тыс. рентген	Коэффициент экстинкции растворов крахмала при разных длинах волн света		
		420 мк	530 мк	610 мк
Стерлинг . . . . .	0	0,198	0,116	0,081
	900	0,079	0,044	0,030
	1860	0,047	0,025	0,018
ВИР 42 . . . . .	0	0,252	0,173	0,134
	900	0,060	0,037	0,027
	1860	0,038	0,023	0,018
Воронежская 76 . . . . .	0	0,266	0,185	0,141
	900	0,083	0,050	0,036
	1860	0,063	0,031	0,024
Белая крахмальная 48 . . . . .	0	0,125	0,082	0,061
	900	0,090	0,058	0,043
	1860	0,081	0,051	0,038
Краснодарская белая восковидная . . . . .	0	0,200	0,127	0,094
	900	0,055	0,033	0,023
	1860	0,023	0,012	0,007

Изучение кривых абсорбции показало, что максимумы в ультрафиолетовой и видимой областях спектров для облученных крахмалов всегда лежали ниже в сравнении с необлученными и были в пределах 265—270 мк, 315—330 мк и 1150—1300 мк, что доказывает появление новых продуктов радиолиза по типу олигосахаридов. Таким образом, под действием гамма-облучения происходит диспергирование крахмальных зерен и деструкция молекулярных цепей амилоз и амилопектинов до растворимых продуктов в щелоче и в горячей воде, то есть тенденция к ассоциации и гидратации, у разных образцов крахмала была неодинаковой и значительно уменьшалась с ростом дозы облучения, благодаря нарушению межмолекулярных сил взаимодействия.

Радиационное воздействие, таким образом, при контролируемых условиях облучения может стать одним из перспективных способов познания сложной структуры макромолекулы крахмала.

## ВЫВОДЫ

1. Дифференцированное изучение зерновых культур вообще и кукурузного зерна — в частности, является основной предпосылкой как для дальнейшего более глубокого познания биохимического состава отдельных анатомических частей и их роли в биологии зерновки, так и для рационального построения технологической схемы переработки зерна кукурузы с максимальным использованием всех его пищевых достоинств.

Определен химический состав целого зерна и отдельных анатомических частей его у некоторых гибридов и сортов кукурузы.

2. Сравнительное изучение активности амилаз, ферментативной атакующести крахмала различного состояния и автолитической активности зерна, наряду с содержанием редуцирующих, безазотных экстрактивных и водорастворимых веществ, дает основание рекомендовать изученные кремнистые сорта и гибриды для крупяной и кондитерской отраслей пищевой промышленности, а зубовидные — для крахмало-паточной промышленности.

3. Ферментативная атакующесть кукурузного крахмала разного состояния, наряду с содержанием амилозы и соотношениями амилоза/амилонектин и крахмал/белок является одной из характеристик различных сортов и гибридов кукурузы и может быть определена достаточно быстро на амилографе Брабендера. Установлено снижение максимальной вязкости мучного клейстера в присутствии солодовой вытяжки амилаз, что имеет большое практическое значение в хлебопечении, пивоварении и производстве мальтозной патоки.

4. Разные методы выделения препаратов крахмала из кукурузы дают отличающиеся по структуре (зернистые, гранульные или структурные) крахмалы, которые нельзя отождествлять с нативными, а необходимо указывать способ выделения и определенную степень их нативности по ферментативной атакующести амилазами известного происхождения.

5. Зерно кукурузы содержит два крахмальных комплекса с морфологическими, структурными и химическими различиями. При этом ни один из полученных препаратов крахма-

да не был свободен от азотистых веществ, а стремление освободиться от них нацело приводило к нарушению морфологической структуры крахмальных зерен. По-видимому, крахмал с белком образуют довольно прочное соединение по типу комплексов.

6. Выделенные разными методами крахмалы отличались между собой степенью полимеризации, молекулярным весом, редуцирующей способностью, экстинкцией йод-крахмального комплекса, количеством амилозы, содержанием азотистых и жировых веществ и другими показателями. Из исследованных методов выделения крахмала по совокупности всех данных следует признать наиболее совершенным метод М. И. Княгиничева.

7. Изучение зависимости, скорости осахаривания от размера крахмальных зерен приводит к выводу об отсутствии прямой корреляции между ними. Энзимная чувствительность крахмала обуславливается, по-видимому, не только размером и формой крахмальных зерен, но также пористой структурой, пространственным расположением полисахаридных цепей и способностью крахмальных макромолекул образовывать комплексы с ферментами.

8. В результате действия ионизирующего излучения радиоактивного Цезия — 137 дозами 900 тыс. и 1860 тыс. рентген на кукурузные крахмалы образуются продукты с неустойчивой окраской, низкой вязкостью, низкими МВ и СП, обладающие повышенными растворимостью, редуцирующей способностью и щелочным числом, которые напоминают собой модифицированные продукты по типу «жидкокипящих» крахмалов. Такие продукты могут быть с успехом применены в соответствующих отраслях промышленности (бродильное производство, текстильная промышленность, крахмальные клеи и т. д.).

9. Исходные образцы крахмалов из разных сортов и гибридов кукурузы, имеющие различное строение, подвергаются деструкции в неодинаковой степени. Действие гамма-лучей сопровождается разрывом как альфа-1-4- и альфа-1-6-гликозидных связей, так и других типов связей равновероятно в любой части макромолекулы крахмала. Высокоагрегированные амилопектиновые цепи восковидного крахмала подвергаются деструкции в большей мере.

10. Установлено закономерное снижение величины коэффициента экстинкции с ростом дозы облучения. Предлагается упрощенная модификация метода светорассеивания для изучения степени деструкции крахмала с помощью отечественного фотоэлектронфелометра. Продукты деструкции разных образцов крахмала охарактеризованы спектрами поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях

спектров с максимумами поглощения 265—270 *мк*, 315 — 330 *мк* и 1150—1300 *мк*.

11. Определены числовые характеристики для разных образцов крахмала, подвергнутых гамма-облучению, которые подтверждают, что крахмальные зерна диспергируются с ростом дозы облучения. Таким образом, радиационное воздействие на различные крахмалы при контролируемых условиях облучения в сочетании со спектральным и энзиматическими методами анализа может стать одним из способов познания сложной структуры макромолекулы крахмала.

---

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. О методе выделения кукурузного крахмала в связи с его биохимическими свойствами. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология № 4, 1963.
2. Биохимическая характеристика углеводно-амилазного комплекса некоторых сортов кукурузы. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. № 3, 1964.
3. Структура и свойства кукурузного крахмала, подвергнутого гамма-облучению. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, № 6, 1964.
4. Структура и свойства кукурузного крахмала в связи с методами его изолирования. Первый Всесоюзный биохимический съезд. (Тезисы докладов), вып. 1, 1964.
5. Физико-химические свойства облученного кукурузного крахмала. Молодежный смотр-конкурс научных работ по химии, (Тезисы докладов). Одесса, 1964.
6. Действие ионизирующего излучения цезия-137 на углеводный комплекс кукурузного зерна, XXVI научная конференция Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова, (тезисы докладов), Одесса, 1964.

По вопросам, рассматриваемым в диссертации, автором сделаны доклады:

1. На Первом Всесоюзном биохимическом съезде в г. Ленинграде, январь 1964.
2. На XXV и XXVI научных конференциях профессорско-преподавательского состава Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова, Одесса, 1963 и 1964 гг.
3. На молодежном Смотре-конкурсе научных работ по химии. Одесский Госуниверситет им. И. И. Мечникова, ноябрь 1964 г.
4. На заседаниях Одесского отделения Всесоюзного биохимического общества АН СССР, май и октябрь 1963 г. и сентябрь 1964 г.