

Автор.

К 20

Министерство высшего и среднего специального образования УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. В. М. ЛОМОНОСОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Аспирант КАПРЕЛЬЯНЦ Леонид Викторович

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,
СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ОТХОДОВ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Специальность 03. 00. 04—биохимия

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ОДЕССА — 1974

Министерство высшего и среднего специального образования
У С С Р

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

аспирант

КАПРЕЛЬЯНЦ Леонид Викторович

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРОЕНИЯ, СВОЙСТВ
ПОЛИСАХАРИДОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Специальность: 08.00.04 - биохимия

Перечет 19 87

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Одесский технологический
институт пищевой промышленности
Библиотека

Одесса - 1974

v 012426

7 0 0 7

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

Научные руководители : доктор химических наук, профессор
М.С.ДУДКИН
кандидат технических наук, доцент
В.Е.СТАРИЧКОВА

Официальные оппоненты :

Доктор технических наук, профессор А.Ф.ФАН-ЮНГ
Кандидат химических наук Н.А.ВЕДЕРНИКОВ

Оппонирующая организация : Государственный институт проектирования предприятий микробиологической промышленности
"Южгипробиосинтез"

Автореферат разослан " 20 " ноября 1974 года

Защита диссертации состоится " 20 " декабря 1974 года на заседании Совета Одесского технологического института пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова, г.Одесса, ул.Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просим направить в Совет института по адресу: г.Одесса, ул.Свердлова, 112.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
кандидат технических наук

Л.А.ЗАПОРОЖЦ

Актуальность проблемы. По мере дальнейшего развития сельского хозяйства и пищевой промышленности проблема рационального использования многотоннажных растительных отходов получает все большее значение.

Для ее решения необходимы новые работы, характеризующие состав, особенности строения и свойства биополимеров этого сырья и разработка более совершенной технологии их утилизации.

Отдельные отрасли пищевой промышленности используют сырье далеко не полно (сахарная, маслосебяная, консервная и др.). В связи с этим в процессе производства получают значительные отходы, достигающие миллионов тонн, содержащие большое количество веществ не нужных основному производству, но ценных для других областей народного хозяйства.

Одна из основных задач животноводства — укрепление кормовой базы. Поэтому увеличение производства кормов, рациональное использование отходов пищевой промышленности на корм скоту приобретает особое значение. В силу этого необходимо проведение работ по повышению кормовой ценности отходов пищевой промышленности, созданию на их основе сбалансированных по протеину, минеральным и другим веществам продуктов.

В связи со значительным дефицитом белка в кормах, важной проблемой является изучение возможности производства на основе углеводов отходов пищевой промышленности новых заменителей протеина в рационах жвачных животных. Одним из них является препарат "ОТИ", созданный коллективом кафедры органической химии ОТИПП им. М. В. Ломоносова.

Некоторые отходы пищевой промышленности могут служить ценным сырьем для получения ряда необходимых народному хозяйству веществ (например, пектина, витаминных концентратов и др.).

Несмотря на известные работы по химии и методам использования таких отходов, как свекловичный жом и ботвы сахарной свеклы, химический состав, характеристика структуры полисахаридов, их свойства и решение вопроса комплексного использования этого сырья исследованы недостаточно.

Нашей задачей явилось изучение ряда вопросов необходимых для решения проблемы повышения кормовой ценности отходов двух отраслей пищевой промышленности: сахарной (свекловичный жом и листья) и масложировой (хлопковая шелуха).

Выбор сырья обусловлен тем, что :

1) сахарные и маслоэкстракционные заводы дают ежегодно наибольшее в пищевой промышленности количество побочных продуктов. Так, например, только свекловичного жома было получено на этих предприятиях в 1973 году более 60 млн.т и в последующие годы оно будет непрерывно расти;

2) свекловичный жом и хлопковая шелуха богаты углеводами и бедны азотистыми соединениями. Поэтому эти виды сырья представляют первоочередной интерес при решении проблем преобразования углеводов в кормовые азотистые вещества;

3) среди разнообразных отходов пищевой промышленности свекловичные листья наименее изучены, хотя очевидна необходимость их полной утилизации.

Положительные результаты производственной, физиологической и зоотехнической проверки препаратов "ОТИ" определяют целесообразность рассмотрения возможности их получения на основе именно этих видов растительного сырья. Получение нового источника протеина на основе хлопковой шелухи на южных гидролизных заводах представляет интерес в связи с возможностью его широкого использования в хозяйствах Средней Азии в качестве компонента рациона овец, при производстве гранулированных кормов для жвачных животных, обогащенных азотом и применяемых в виде связующих веществ, взамен мексассы.

В качестве основного направления использования сырья определено получение моносахаридов методом гидролиза и синтеза на их основе гликозилмочевин - препаратов "ОТИ".

Задачи исследования. Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе решаются следующие задачи :

1. Углубленная характеристика химического состава листьев сахарной свеклы и жома;

2. Фракционирование пектиновых веществ - основных полисахаридов сырья и изучение их строения;

3. Исследование условий деполимеризации полисахаридов свекловичного жома, приводящих к образованию простых сахаров;

4. Изучение взаимодействия простых сахаров с мочевиной, приводящего к образованию гликозилмочевин. Установление их строения и свойств. Получение на их основе новых кормовых препаратов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Работа содержит 137 страниц машинописного текста, 20 рисунков и 30 таблиц. Библиография включает 242 наименования, из которых 83 иностранных.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили :

1. Жом, полученный на Червонозаводском сахарном комбинате Полтавской области при переработке свеклы урожая 1969г. и Котовском сахзаводе - урожая 1972 г.

2. Листья пяти сортов сахарной свеклы, широко районированных на Украине: Ялтушковская односеменная (Я-одн.), Чечертанская-030 (Н-030), Верхнячская-038 (В-038), Уладовская-752 (У-752) и Районская-931 (Р-931). Образцы листьев были собраны в начале сентября 1972 года на сортоучастке Одесского сельскохозяйственного института. Их освобождали от загрязнения, промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали при 50°C и измельчали.

3. Хлопковая шелуха, полученная с Андикханского гидролизного завода, представлявшая собой смесь промышленных сортов шелухи семян хлопчатника урожая 1972 года.

В процессе анализа химического состава исследуемых отходов определяли : содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛП) - путем гидролиза сырья 2%-ной соляной кислотой в течение 4 часов при 100°C; трудногидролизуемых полисахаридов (ТП) - гидролизом остатка (после удаления ЛП) 80%-ной серной кислотой; общего азота - по Кьельдалю, целлюлозы - по Коршнеру; пектиновых веществ - Са-пектатным и объемным методами; лигнина - по весу обеззоленного остатка после удаления гемицеллюлоз и целлюлозы.

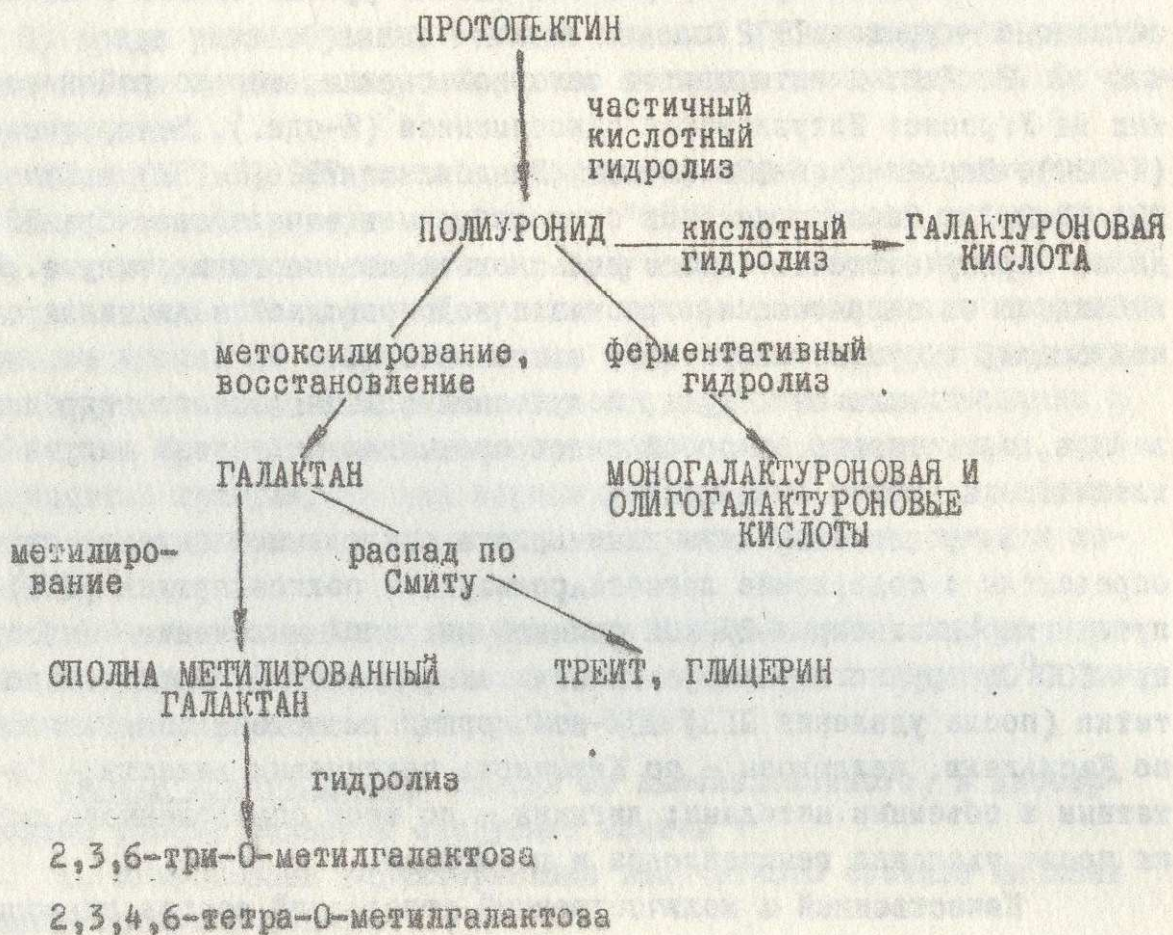
Качественный и количественный углеводный состав гидролизатов устанавливали методом нисходящей хроматографии на бумаге, аминокислотный состав белков - методом восходящей бумажной хроматографии.

Растворимый и водонерастворимый (протопектин) пектины получали из листьев по схеме Сапожниковой Е.В. Для количественного определения пектиновых веществ и их качественной характеристики применяли титрометрический метод. Гидролиз пектинов вели 2н серной кислотой в течение 6 часов при 101°C. Молекулярная масса определялась

вискозиметрически. Степень гетерогенности препаратов пектина определялась путем их фракционирования на ДЭАЭ-целлюлозе.

Строение полиуронида листьев устанавливали (схема) используя современные методы: частичный гидролиз; гель-фильтрацию; электрофорез; бумажную, тонкослойную и газо-жидкостную хроматографию; ИК-спектроскопию, метилирование; периодатное окисление; распад по Смитту; ферментативный гидролиз.

С х е м а
установления строения полиуронида протопектина



Целлюлозу выделяли азотно-спиртовым методом Куршнера с предварительной мерсеризацией. Степень полимеризации (СП) определяли вискозиметрически. Первичную структуру устанавливали путем периодатного окисления с последующим восстановлением по Смитту. Ферментативный гидролиз целлюлозы проводили, обрабатывая ее β -целлюлазой "Озовука-5".

Синтез гликозилмочевин (ГМ) проводили путем нагревания растворов моносахаридов с мочевиной в присутствии катализатора - ортофосфорной кислоты в условиях подобранных нами .

Строение ГМ устанавливали используя периодатное окисление, ИК- и ЯМР-спектроскопию. С целью проверки кормовых достоинств синтезированных ГМ проводили обработку их рубцовой жидкостью "in vitro".

Прессование жомы, с использованием препаратов "ОГИ" в качестве связующих веществ, проводили на гидравлическом прессе в специальных прессформах. Прочность брикетов на сжатие определяли на машине ИР-0,05, плотность - по объему вытесненного масла.

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики. При обработке результатов планируемых экспериментов использовали математический аппарат регрессионного анализа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Анализ химического состава исследуемых отходов

Результаты анализа состава листьев сахарной свеклы пяти сортов, жомы и хлопковой шелухи приведены в табл. I

Как видно из приведенных результатов, основная масса сухих веществ исследуемых отходов представлена углеводами. Содержание ЛПН в листьях сравнительно невелико и колеблется от 13,1 до 20,1 %, в зависимости от сорта свеклы и составляет, примерно, третью часть от общего количества углеводов, среди которых преобладают пектиновые вещества и целлюлоза.

Обращает на себя внимание высокое (9,6-12,2 %) содержание в листьях свободных сахаров. В их составе хроматографией на бумаге были идентифицированы : галактуроновая кислота, глюкоза, манноза, следовые количества арабинозы и сахарозы.

Качественный моносахаридный состав гидролизатов ЛПН (табл. 2) идентичен количественное соотношение моносахаридов специфично для данного сорта листьев. В нем преобладают уроновые кислоты, арабиноза, галактоза, что свидетельствует о наличии пектиновых веществ. Вероятно присутствие арабана. Содержится мало ксиланы, следовательно, одного из видов ксиланов и практически отсутствуют манинаны, более характерные для древесины и микроорга-

НИЗМОВ.

Таблица I

Химический состав исследуемого сырья
(в % от абс.сухого исходного сырья)

Компоненты	Листья сахарной свеклы сортов:					Ж о м	Хлопко- вая ше- луха
	Я-одн.	В-038	Н-030	У-752	Р-931		
Зола	9,6	9,5	9,8	7,6	7,8	2,1	2,3
Экстрактивные вещества :							
водорастворимые	12,0	10,1	13,9	11,4	12,3	-	-
эфирорастворимые	3,1	4,2	2,8	4,1	3,3	-	-
Моносахариды	11,5	9,6	12,2	10,3	11,4	0,3	-
Полисахариды :							
легкогидролизуемые	13,1	16,3	17,9	18,8	20,1	42,0	19,5
трудногидролизуемые	17,8	21,0	19,3	20,3	21,2	41,6	43,7
Целлюлоза	10,0	13,8	14,4	12,9	17,8	22,5	40,2
Пектиновые вещества	15,1	14,4	12,5	16,5	13,2	26,4	3,7
Лигнин	12,7	13,9	14,3	18,3	12,3	5,11	28,6
Зола лигнина	2,4	2,6	1,9	2,0	2,0	0,48	-
Общий азот	4,4	3,9	4,0	3,6	4,1	1,6	0,7
Белок (по Барнштей- ну)	18,8	19,5	17,7	18,9	19,1	7,5	-
Каротин (мг/кг)	148,3	130,1	140,5	127,9	138,4	-	-

Листья сахарной свеклы содержат и большое количество азотистых веществ, около 2/3 общего азота листьев приходится на долю белковых веществ, в гидролизатах которых найдено 17 аминокислот

Качественно аминокислотный состав белков листьев различных сортов не изменяется. Содержание каждой аминокислоты изменчиво и зависит от сорта свеклы. Важным является присутствие в больших количествах незаменимых аминокислот : лейцина, изолейцина, фенилаланина, лизина, метионина, треонина, оргинина, гистидина.

По количеству протеина и его аминокислотному составу листья сахарной свеклы значительно превосходят кукурузу и приближаются к бобовым культурам.

Таблица 2

Моносахаридный состав легко- и трудно-
гидролизуемых полисахаридов (в % отн.)

Моносахариды	Листья сахарной свеклы сортов :					Ж о м:	Хлопко- вая ше- луха
	Н-одн.	В-038	Н-030	У-752	Р-931		
Легкогидролизуемых полисахаридов :							
Уроновые кислоты	23,9	25,7	23,8	26,2	25,9	29,8	10,9
Галактоса	11,3	16,3	15,2	17,1	12,9	21,6	2,8
Глюкоза	12,7	13,9	14,9	12,3	15,1	следы	5,9
Арабиноза	47,6	40,7	40,4	41,3	42,4	44,9	1,8
Ксилоза	2,8	3,0	5,0	3,0	3,4	3,7	76,1
Рамноза	0,4	0,2	0,5	0,1	0,3	следы	1,5
Трудногидролизуемых полисахаридов :							
Уроновые кислоты	12,5	15,3	14,3	13,0	11,4	15,3	1,1
Глюкоза	81,9	79,0	81,9	81,7	82,3	81,3	91,0
Ксилоза	2,4	3,6	2,4	3,0	3,2	2,3	5,3
Манноза	3,1	2,1	3,1	2,3	3,1	-	2,4

Химический состав исследуемого образца жома (табл. I) характеризуется высоким содержанием углеводов. Соотношение ЛПН и ТПН в нем практически составляет 1:1, что должно оказать влияние как на его кормовую ценность, так и на технологию химической переработки. Моносахаридный состав гидролизатов, полученных при деструкции ЛПН, представлен в основном арабинозой, галактозой и уроновыми кислотами.

Значительное количество ЛПН в исследуемом сырье возможно деполимеризовать при 100°C, что указывает на перспективность его использования для получения простых сахаров.

Анализ химического состава хлопковой шелухи показал, что она существенно не отличается от других образцов исследованных рядом авторов.

2. Полисахариды листьев сахарной свеклы

Основные полисахариды, входящие в состав свекловичного жома и хлопковой шелухи, изучены рядом авторов. Состав и строение

полисахаридов листьев сахарной свеклы в литературе не описано. В связи с этим, нашей дальнейшей задачей явилось фракционирование и установление строения пектиновых веществ и целлюлозы, составляющих основную часть полисахаридов листьев.

Фракционирование и строение пектиновых веществ листьев

Характеристика растворимого и водонерастворимого пектинов листьев представлена в табл.4

Таблица 4

Характеристика пектинов листьев
(% на сухой вес)

Показатели	Выход	Влажность	Зола	Своб. карб. группы	ОСН ₃	СН ₃ СОО	Галактуроновая кислота	Молекулярная масса, у.е.
Водорастворимый пектин	4,58-4,96	12,5	10,1	4,48	8,55	0,74	67;83	19000
Протопектин	9,15-13,0	14,8	4,2	5,32	7,08	0,22	51,59	17500

Обращает внимание высокое содержание золь и галактуроновой кислоты в растворимом пектине. Интересно отметить, что препараты пектинов, полученные из листьев яблони и вишни (Тищенко В.П., 1972), так же характеризуются более высоким содержанием зольных элементов и галактуроновой кислоты в растворимом пектине, чем в протопектине. Очевидно, это связано с метаболизмом растворимого пектина в листьях.

Наряду с галактуроновой кислотой в гидролизатах обеих фракций пектина идентифицированы нейтральные моносахариды: арабиноза, галактоза, ксилоза и рамноза.

Молекулярная масса полученных препаратов пектина невелика и близка к таковым пектинов яблони и арбуза.

Для выяснения степени гетерогенности препаратов пектина листьев провели их фракционирование на ДЭАЭ-целлюлозе.

На рис.1 показаны полученные результаты, из которых видно, что водорастворимый пектин состоит из одной нейтральной фракции и двух кислых, протопектин - из трех кислых.

По данным таблицы, нейтральный полисахарид водорастворимого пектина построен только из остатков арабинозы и галактозы. Остальные полисахариды содержат остатки галактуроновой кислоты в различном соотношении и ряд других моносахаридов.

Таким образом, пектины листьев сахарной свеклы, подобно ряду других, являются смесью кислых полисахаридов.

В связи с сложностью молекул пектинов - фрагментация является одним из основных методов их структурного исследования. Поэтому далее мы изучали структуру основного фрагмента, из которого построена молекула протопектина, т.е. полигалактуронана. Он был выделен путем частичного кислотного гидролиза с выходом 41,5%. В гидролизате полигалактуронана найдена одна галактуроновая кислота. Он характеризуется следующими показателями: $[\alpha]_D^{20} = +255$ (в водном аммиаке), содержание галактуроновой кислоты - 98,7%, золы - 0,0%, молекулярная масса - 17000-19000 у.е.

Гомогенность полученного галактуронана подтверждали результаты гельфильтрации на сефадексах G-75 и G-100. При этом был получен один пик. При электрофорезе в фосфатном буфере весь полисахарид смещался к аноду.

Структуру галактуронана устанавливали, используя периодатное окисление, деградацию по Смитту и метилирование. Метилирование полигалактуронанов протекает с трудом, поэтому полисахарид предварительно метоксилировали диазометаном и восстанавливали боргидридом калия до соответствующего галактана. Его выход - 55%.

В результате исчерпывающего периодатного окисления галактана и последующего восстановления полиальдегида по Смитту в гидролизате полученного полиспирта, были хроматографически идентифицированы трент и глицерин. Образование трента возможно только при наличии 1-4 связей между углеродными атомами остатков галактопираноз.

Метилирование галактана было проведено по методу Хакомори. В гидролизате полученного соединения методом бумажной и газо-жидкостной хроматографии были обнаружены 2,3,4,6-тетра- и 2,3,6-три-О-метильные производные галактозы при значительном преобладании последнего.

Обобщая полученные данные очевидно, что основной полисахарид пектина листьев сахарной свеклы - линейный полигалактуронан, построенный из остатков α -D-галактуроновой кислоты в пиранозной форме, соединенных по месту 1-4 α -гликозидной связью.

Обработка галактуронана ферментом пектиназой еще раз подтвердила наличие I→4 связей между остатками галактуроновой кислоты. В отличие от пектина листьев, галактуронан, выделенный из него, полностью расщепляется пектиназой, в то время как пектин - только на 75 %.

Характеристика и строение целлюлозы листьев

Выделенная целлюлоза характеризуется следующими показателями: α-целлюлоза - 71,0 %; СП - 185; содержание глюкозы - 94,8 %, ксилозы - 2,2 %, уроновых кислот - 3,0 %; лигнина - 3,8 %; зола - 2,2 %; азота - 0,06 %.

Таким образом, глюкану в продукте сопутствует минимальное количество глюкуронооксиана, видимо, трудноотделимого от целлюлозы.

Для выделенной целлюлозы листьев характерна низкая степень полимеризации. Содержание α-целлюлозы меньше, чем в целлюлозе древесины и хлопка, но близко к целлюлозе трав.

В продуктах распада по Смитту восстановленного полиальдегида целлюлозы были идентифицированы эритрит, этиленгликоль и глицерин.

В результате ацетолиза полисахарида ботвы получен octаацетат целлобиозы. Выделенный, промытый спиртом продукт характеризовали: Тпл.=222°C, $[\alpha]_D^{20} = 41,3$ (с=0,5 % в хлороформе). По литературным данным для octаацетата целлобиозы: Тпл.=222°C, $[\alpha]_D^{20} = 42,0$.

Составление всех полученных данных показывает, что полисахарид, выделенный из листьев - линейный полиглюкан, построенный из остатков β-D-глюкопираноз, соединенных по месту I→4 углеродных атомов β-связью. Он аналогичен целлюлозе высших растений.

Данные ИК-спектроскопии характеризуют вторичную структуру целлюлозы. Полоса поглощения в области 3345 см⁻¹ соответствует колебаниям основных структурных элементов макромолекулы (группы -ОН и СН₂ОН), отсутствие полосы поглощения в области 3600 см⁻¹ позволяет считать, что практически все гидроксильные группы включены в меж- и внутримолекулярные водородные связи полимерного характера.

Характер надмолекулярной структуры обуславливает и особенность ферментативного гидролиза сырья. Так как выделенная целлюлоза входит в состав кормового продукта, то определенный интерес представляет кинетика ее ферментативной атакуемости препаратом β-целлюлазой. Для сравнения приведены данные гидролиза в этих же условиях

целлюлозы кормовой травы.

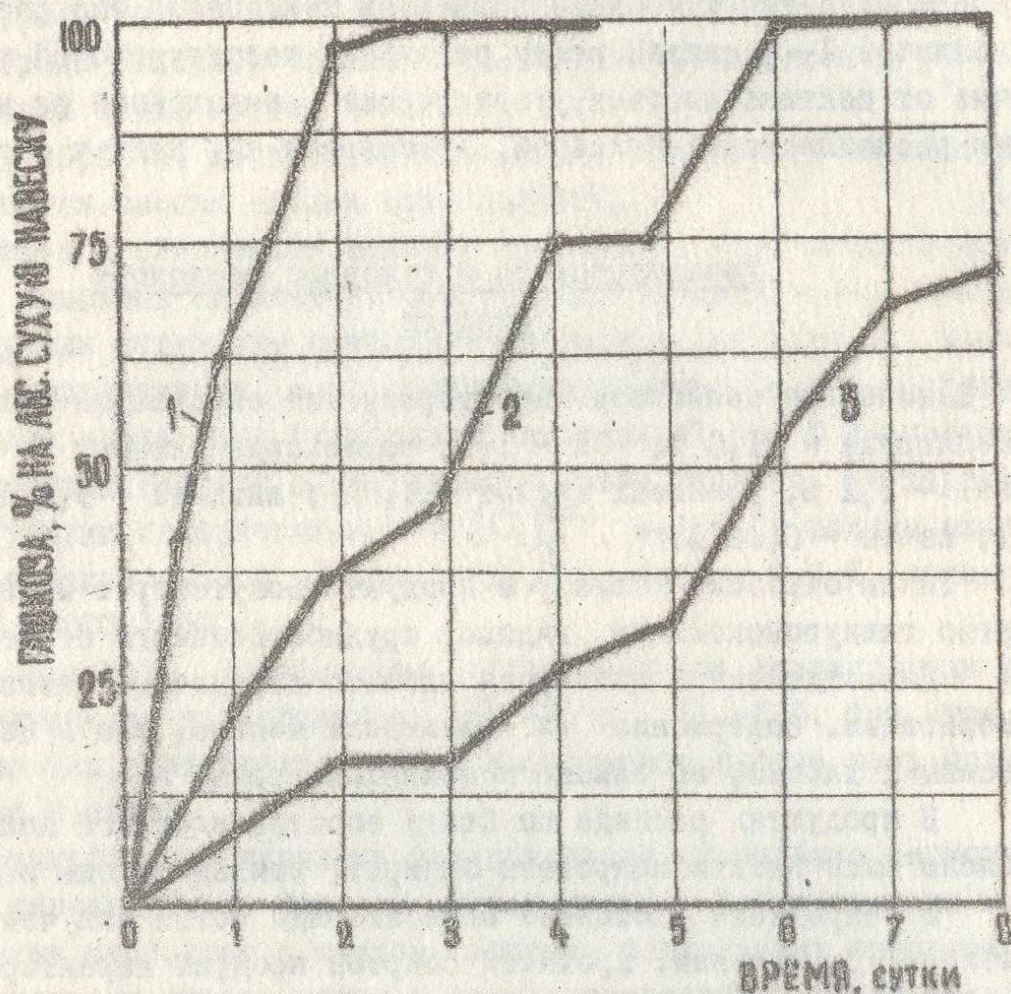


Рис. 2. Кинетика ферментативного гидролиза целлюлозы :

- 1 - листьев; 2 - травы "Тимофеевка";
- 3 - хлопья

Как показывает рис. 2., расщепление целлюлозы ферментом идет на 100 % до глюкозы за 2 суток (1), что резко отличает ее от целлюлозы хлопья (3), ферментация которой продолжается 5-8 суток и идет на 68% и целлюлозы трав (2). Это свидетельствует о высокой степени доступности целлюлозных макромолекул и низкой ее упорядоченности. Очевидно, надмолекулярная структура целлюлозы листьев представлена в основном аморфной природой.

3. Свойства полисахаридов

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

В связи с этим нами исследована кинетика кислотного гидролиза полисахаридов свекловичного жома.

3.1. Подбор оптимальных условий гидролиза полисахаридов свекловичного жома

Изучали кинетику гидролиза полисахаридов жома 0,5 и 0,1 н растворами соляной кислоты при модуле (M) 10 и температуре (T) 101°C (рис. 3)

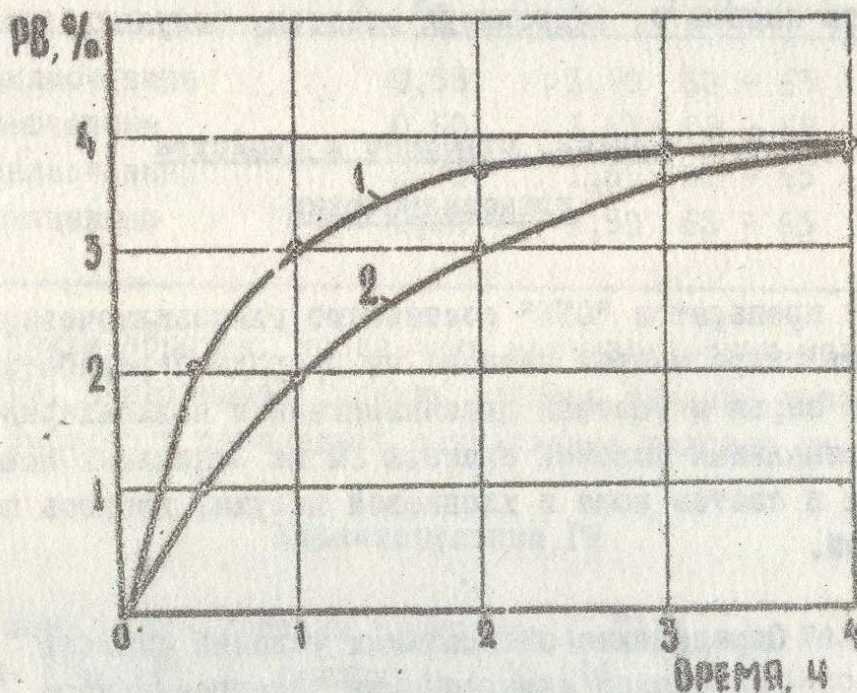


Рис. 3. Кинетика гидролиза полисахаридов жома при $M=10$, $T=101^{\circ}\text{C}$ и концентрации HCl ; 1 - 1 н; 2 - 0,5 н

Хроматографический анализ гидролизатов показал, что с первых минут гидролиза идет накопление олигосахаридов. С увеличением времени гидролиза количество олигомеров уменьшается и при 4-часовом нагревании практически отсутствует. Это позволяет вести гидролиз жома в промышленных условиях без дополнительного инвертирования.

Далее изучали влияние концентрации кислоты, (C), модуля гид-

ролиза и температуры на ход процесса накопления редуцирующих веществ (РВ). Установлено, что максимальное количество РВ из полисахаридов жома можно получить в следующих условиях: $C=2-3,65\%$; $M=10$; $T=101^{\circ}\text{C}$; время - 2-2,5 часа. При этом концентрация РВ достигает 3,5-3,7%. Выход РВ из 1 т сухих веществ жома составляет 350-370 кг.

Принимая во внимание, что в указанных условиях гидролиза жома, пектиновые вещества, составляющие большую часть его полисахаридов, не расщепляются, мы провели предварительное их извлечение. Экстрагирование пектиновых веществ вели 0,2%-ной HCl при 90°C в течение 1,5-2 часов. Осаждение пектина вели 22%-ным $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Выход пектина составил - 65% от исходного количества.

Остаток жома нагревали с 1,5 н HCl при $M=7$ и $T=101^{\circ}\text{C}$ в течение 2,5-3 часов. При этом концентрация РВ составляет 2,8%.

Таким образом, свекловичный жом можно использовать комплексно: извлекать пектин и, гидролизуя остаток, получать простые сахара.

3.2. Синтез, строение и свойства

Гликозилмочевин

Основу препаратов "ОТИ" составляют гликозилмочевинны (ГМ). Так как состав гидролизатов зависит от природы перерабатываемого растительного сырья и условий деполимеризации полисахаридов, определение оптимальных условий синтеза ГМ на отдельных моносахаридах, входящих в состав жома и хлопковой шелухи, явилось нашей дальнейшей задачей.

Определение оптимальных условий синтеза ГМ методом планирования экстремального эксперимента

На основании анализа факторов, с учетом основных требований, предъявляемых к последним, установлено, что на процесс синтеза ГМ существенное влияние оказывают следующие из них:

- X_1 - концентрация ортофосфорной кислоты, моль/моль сахара
- X_2 - концентрации мочевины, моль/моль сахара
- X_3 - температура синтеза, $^{\circ}\text{C}$
- X_4 - время синтеза, час

Остальные факторы, влияющие на процесс синтеза, поддерживались на постоянных уровнях. Концентрация моносахарида в растворе составляла 15 %.

Параметром оптимизации выбран выход ГМ, который определяли по изменению оптического вращения раствора - U . В результате предварительных исследований нами найдена математическая зависимость между оптическим вращением растворов и содержанием в них ГМ.

Для планирования использовали план дробного факторного эксперимента 2^{4-1} . После реализации матрицы планирования и крутого восхождения были определены оптимальные условия синтеза ГМ (табл.5)

Таблица 5

Оптимальные условия синтеза ГМ

Наименование ГМ	Ф а к т о р ы				Выход, %
	X_1	X_2	X_3	X_4	
Арабинозилмочевина	0,55	1,70	63 - 65	4	73,8
Ксилозилмочевина	0,60	1,45	63 - 65	4	70,1
Галактозилмочевина	0,70	1,65	63 - 65	4	71,4
Глюкозилмочевина	0,50	1,50	63 - 65	4	67,2

Таким образом, составлена математическая модель процесса синтеза ГМ, позволившая оценить степень влияния различных факторов на этот процесс и определить оптимальные условия их синтеза.

Характеристика ГМ

Нами синтезированы глюкозил- (GIM), галактозил-(GcIM), маннозил- (ManM), ксилозил- (XyIM), арабинозил- (AraM) и галактуронозилмочевины (GalAM).

По данным хроматографического анализа продуктов синтеза установлено присутствие нескольких форм азотистых соединений мочевины с моносахаридами. Гексозы дают два аномера, пентозы - три формы производных мочевины. Одновременно с аномерным ксилозил- и арабинозилмочевини образуют N,N' -диксилозил- и N,N' -ди-арабинозилмочевини (найденно N -8,5 %, вычислено - 8,6 %).

При кристаллизации полученных ГМ, выпадал, главным обра-

зом, β -аномер как термодинамически более устойчивая форма. От α -аномера продукты очищали нагреванием с абсолютным метанолом. Характеристика выделенных форм ГМ представлена в табл.6.

Таблица 6

Данные анализа ГМ

Соединение	Выход, %	N, %		Опытные данные		Литературные данные	
		найдено	вычислено	Тпл °С	$[\alpha]_D^{20}$	Тпл °С	$[\alpha]_D^{20}$
GM	67,2	12,70	12,61	199	-23,8	208	-23,5
GalM	71,4	12,65	12,61	разл.	+14,9	разл.	+15,0
ManM	70,5	12,68	12,61	разл.	-39,8	-	-
XylM	70,1	14,51	14,58	разл.	-14,6	разл.	-14,0
ArgM	73,8	14,61	14,58	172,5	+55,1	192	+49,2
GalAM	68,0	11,80	11,88	разл.	-17,4	-	-

В рассмотренных ИК-спектрах ГМ наблюдались полосы поглощения, принадлежащие моносахариду и мочевины (рис.4) Наиболее характерной полосой поглощения ГМ, отсутствующей у исходных моносахаридов и мочевины, является полоса поглощения около 1560 см^{-1} .

Конфигурация и преимущественная конформация молекул исследуемых ГМ изучались методом ЯМР, который является наиболее эффективным в подобных исследованиях (рис.5). Установлено, что замещение полуацетального гидроксильного остатка мочевины не приводит к изменению преимущественной конформации кресла $C1$ изучаемого соединения.

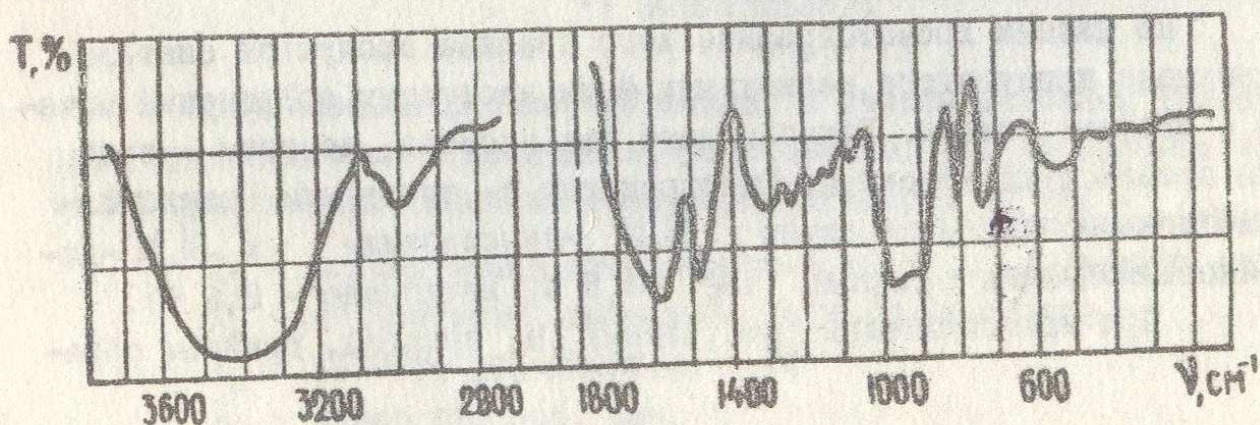


Рис.4. ИК-спектр глюкозилмочевины

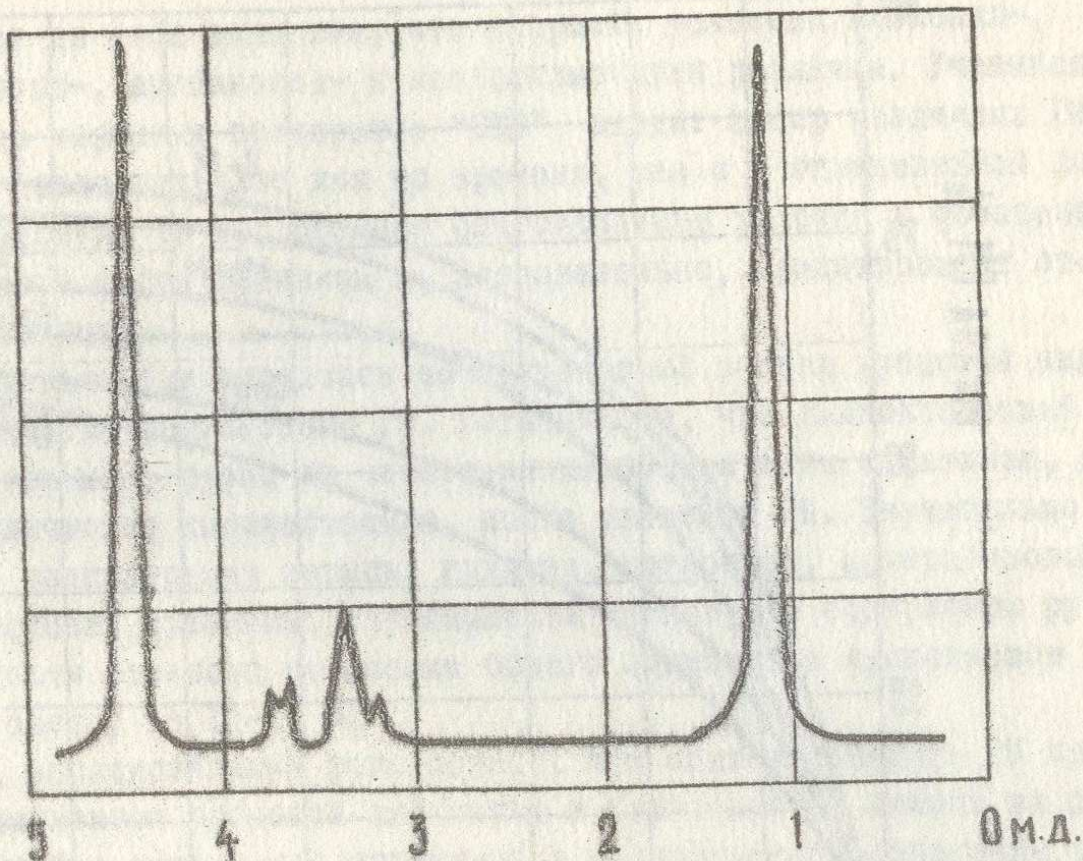


Рис.5. ЯМР-спектр глюкозилмочевины

Для решения вопроса о возможном механизме реакции N-гликозилирования мы обратились к изучению динамики накопления ГМ (рис.6).

Проведенные кинетические исследования показывают, что в сопоставимых условиях реакционная способность моносахаридов при взаимодействии с мочевиной возрастает в ряду : глюкоза < галактоза < манноза < ксилоза < арабиноза. Примером этого служат константы скорости образования ГМ.

По данным Иобелла и Пигмана константы скорости таутомерных превращений моносахаридов увеличиваются в следующем порядке : глюкоза (1) < галактоза (1,3) < манноза (2,75) < ксилоза (3,2) < арабиноза (4,75) < рибоза (7,8). Это дает предположение, что моносахариды реагируют с мочевиной в своей ациклической форме и, следовательно, N-гликозилирование представляет собой аналогичную реакцию с участием ненасыщенного углеродного атома.

В. В. 12426

Одесский технологический институт пищевой промышленности

БИБЛИОТЕКА

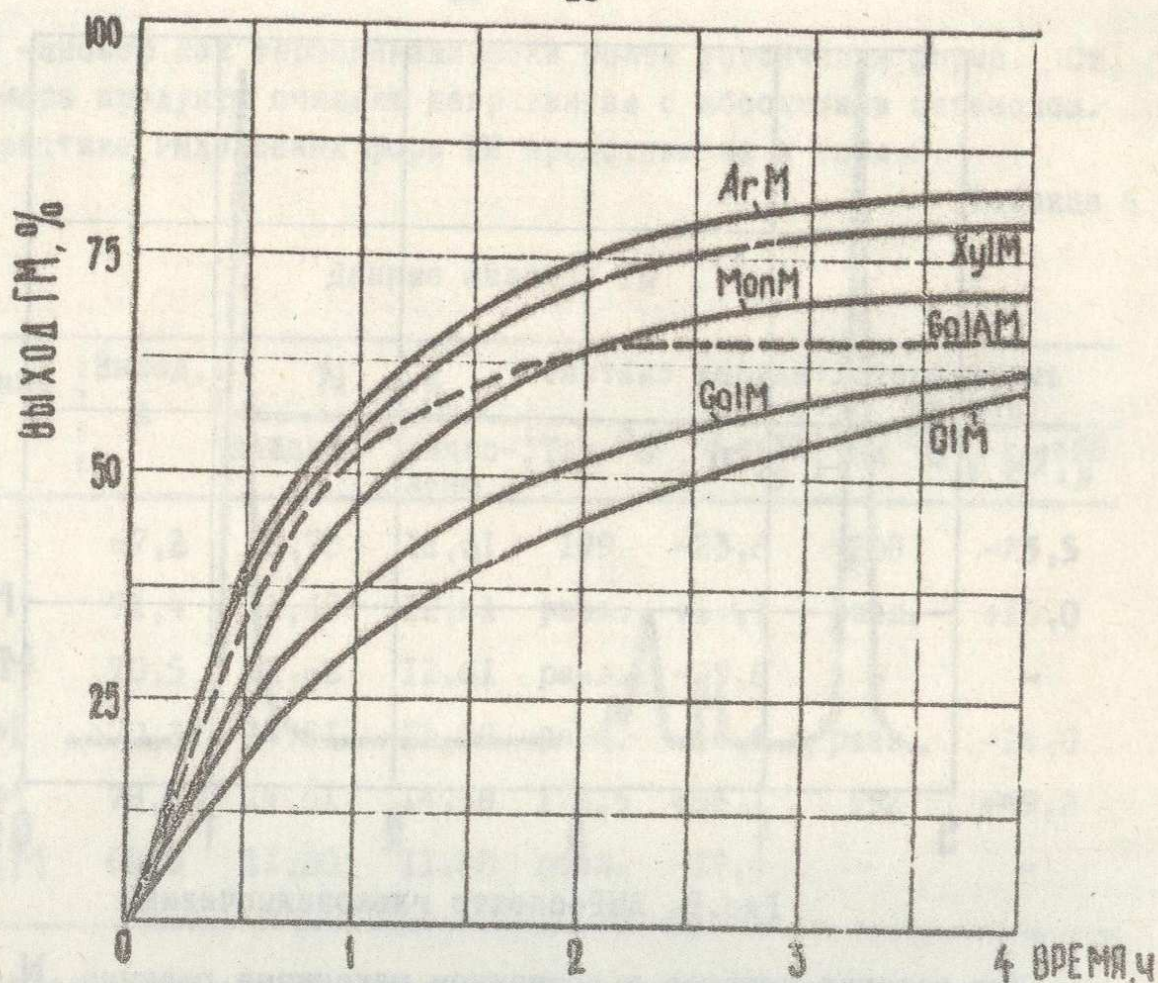


Рис.6. Кинетика синтеза ГМ при 64-65°C, соотношение сахар-мочевина 1:1,5 молей, катализатор H_3PO_4 (0,5 моля на 1 моль сахара)

Кинетика усвоения ГМ "in vitro"

Полученная характеристика ГМ в оптимальных условиях синтеза, позволила рассмотреть далее одно из важнейших свойств этих соединений - ферментативную гидролизуемость в условиях искусственного рубца. Это необходимо в связи с тем, что повышение устойчивости ГМ в процессе переваривания корма в рубце жвачных животных является основным положительным фактором, отличающим ГМ от легкогидролизуемой мочевины.

Установлено, что гидролизуемость, а, следовательно, и скорость усвоения ГМ рубцовой жидкостью не одинакова и зависит от структуры углеводного остатка. Если глюкоза в смеси с мочевиной (контроль) усваивается рубцовой жидкостью в первые часы на 100 %, то глюкозилмочевина гидролизуется за двое суток на 86,9 %.

Обращает на себя внимание, что скорость усвоения глюкозил-, галактуронозил-, арабинозил- и ксилозилмочевин различна. Учитывая, что в состав кормовых препаратов "ОТИ" входит набор различных ГМ, а усвоение последних идет как во времени, так и в определенной последовательности, то это создает благоприятные условия в обеспечении микрофлоры рубца аммиаком и, следовательно, предотвращает отравление животных.

Параллельно был определен аминокислотный состав рубцовой жидкости до и после ферментации ГМ. Установлено, что аминокислотный состав содержимого рубца по качественным показателям идентичен, но заметно отличается количественно, после введения ГМ. Значительно повысилась концентрация серина, глицина, метионина, аспарагиновой кислоты, валина, треонина, глутаминовой кислоты. В содержимом рубцовой жидкости отмечено повышение общего количества аминокислот (аминного азота) на 12-17 %.

Итак, исследованиями установлено, что синтезированные ГМ полностью усваиваются рубцовой жидкостью и благоприятно влияют на синтез чрезвычайно важных для организма в биологическом отношении аминокислот. Скорость усвоения ГМ в условиях рубцовой жидкости различна: наименьшая - у ксилозил- и арабинозилмочевин, наибольшая - у глюкозил-, галактозил- и галактуронозилмочевин. Это обусловлено устойчивостью связи β -С-NH- и влиянием структуры гликозидного остатка.

Принимая во внимание, что в гидролизатах жом основным компонентом является галактуронозная кислота, а галактуронозилмочевина хорошо усваивается микрофлорой рубца, очевидно, что жом является хорошим сырьем для синтеза нового азотсодержащего кормового препарата "ОТИ-3 жом".

3.3. Технология и экономика производства препаратов "ОТИ-3 жом" и использование их при брикетировании жома

Полученные результаты определяют возможность производства препаратов "ОТИ"-3жом по следующим принципиальным технологическим схемам: 1) без удаления пектиновых веществ; 2) с предварительным извлечением пектиновых веществ.

Принципиальная технологическая схема производства препаратов "ОТИ-3 жом"

По схеме (рис.7) отжатый свекловичный жом элеватором (1) подается в приемный бункер (2), затем на весы (3). Взвешенный жом шнеком (4) загружается в гидролизатор (5). Туда же поступает 2%-ная соляная кислота через мерник (6) из сборника (7). Производят нагрев гидролизатмассы до 101°C . При достижении заданной температуры гидролиза ведут 2-2,5 часа при постоянном перемешивании. Гидролизат отделяют от дробины на ложном днеце, дробина после промывки направляется шнеком (8) в жомовую мешалку и выкачивается насосом в смеси с водой.

Гидролизат поступает в нейтрализаторы (9), где нейтрализуется раствором каустической соды. Нейтрализат насосом подается на фильтр-пресс (12). Фильтрованный нейтрализат направляется на концентрирование в вакуум-выпарные установки. Его упаривают до 15-20%-ного содержания сахара в растворе.

Упаренный гидролизат центрифугируют (22) и насосом перекачивают в реактор (19) для синтеза. В реактор загружают мочевины и ортофосфорную кислоту и при постоянном перемешивании ведут синтез в течение 3,5-4 часов при температуре $64-65^{\circ}\text{C}$. Готовый продукт, содержащий ГМ, выгружают в сборник (21).

Предварительное удаление пектина из жома осуществляется на том же технологическом оборудовании. Поступивший в гидролизатор (5) жом, заливается 0,2 %-ной соляной кислотой. Смесь перемешивается, нагревается до 90°C и выдерживается при этой температуре 1,5 часа. Экотрагирующиеся при этом пектиновые вещества, отделяют от остатка фильтрованием. Фильтрат нейтрализуют раствором аммиака до pH 7,0-7,2 и осаждают из него пектин 22%-ным раствором сульфата алюминия. Выход пектина при этом составляет 10-12% от веса исходного жома. К остатку жома прибавляют 3,5%-ную соляную кислоту и ведут гидролиз в условиях и по схеме описанных ранее.

По данной технологии из 1 т сухого жома можно получить : пектина - 100-120 кг, препарата "ОТИ-3 жом" - 800 кг, дробины - 1,5-1,6 т.

Химический состав полученных препаратов представлен в табл.7.

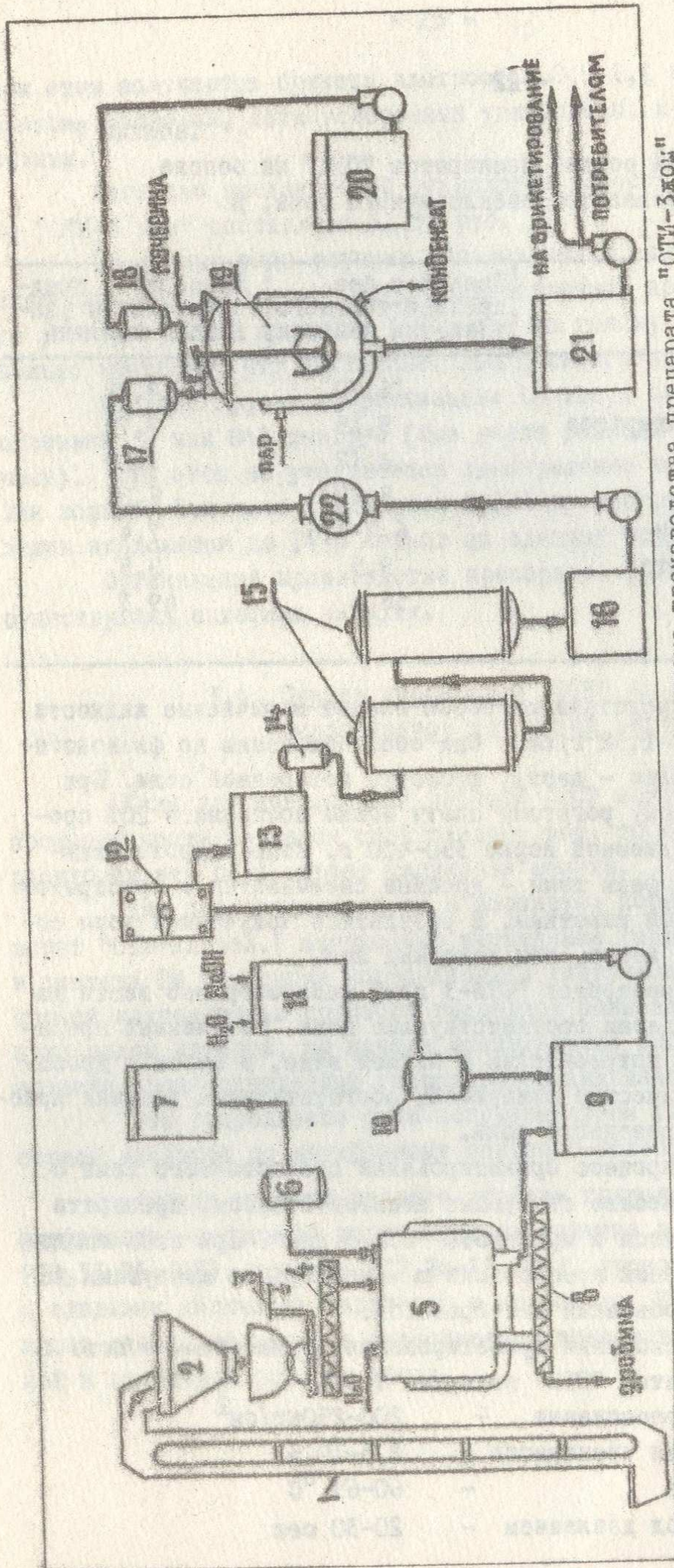


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема производства препарата "ОТИ-3жол."

- | | | |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1 - элеватор | 7 - сборник соляной кислоты | 13, 16, 21 - сборники |
| 2 - приемный бункер | 8 - шнек для дробины | 14, 17, 18 - мерники |
| 3 - весы | 9 - нейтрализатор | 15 - выпарка |
| 4 - шнек для жома | 10 - дозатор каустической соды | 19 - реактор |
| 5 - гидролизатор | 11 - сборник 40% кауст. соды | 20 - сборник H_2PO_4 |
| 6 - мерник соляной кислоты | 12 - фильтрпресс | 22 - центрифуга |

Таблица 7

Химический состав препаратов "ОТИ" на основе гидролизатов свекловичного жома, %

Содержание	Препарат без предварительного удаления пектина	Препарат с предварительным удалением пектина
гликозилмочевин	16,70	14,22
свободных моносахаридов	9,15	7,75
фосфора	2,12	1,02
общего азота	8,27	6,31
общей кислотности	6,7-7,6	7,4
пектиновых веществ	9,5	3,5
сухих веществ	58,6	49,3

Эти препараты представляют собой вязкие коричневые жидкости с удельным весом 1,25-1,32 г/см³. Они сбалансированы по физиологически важным показателям - азоту, фосфору, поваренной соли. При скармливании их крупному рогатому скоту можно восполнить 20% протеина в рационах при дневной норме 350-400 г. Непрогидролизованый остаток твердой фазы жома - дробина смешивается с препаратом и скармливается жвачным животным. В результате получаемый корм содержит в 5 раз больше азота, чем исходный жом.

Производство препаратов "ОТИ-3 жом" целесообразно вести на сахарных заводах, создавая соответствующие цеха. Полученный препарат может отпускаться потребителям в жидком виде, в смеси с дробинной или применять в качестве связующей, обогащительной добавки прессованного или гранулированного жома.

Нами изучался процесс брикетирования свекловичного жома с использованием в качестве связующих агентов мелассы, препарата "ОТИ-3" на основе мелассы и препарата "ОТИ-3 жом". При этом исследовалось влияние давления прессования и концентрация связующих веществ на прочность и объемный вес брикетов.

Оптимальными условиями брикетирования свекловичного жома с использованием препаратов "ОТИ" являются :

- давление прессования - 200-250 кг/см²
- концентрация препаратов - 8,5-10 %
- температура - 60-65 °С
- выдержка под давлением - 20-30 сек

При этом получают брикеты плотностью 0,9-1,1 г/см³, обогащенные азотом, фосфором, легкоусвояемыми углеводами, и минеральными веществами.

Согласно предлагаемой технологии себестоимость 1 т препарата "ОТИ-3 жом" составляет 62,91 руб.

По данным ряда научных организаций и спецхозов, проводивших скармливание препарата "ОТИ", среднесуточный привес животных крупного рогатого скота при даче 350 г его на голову в сутки на 17-20 % больше контроля, что составляет 120 г живого веса.

Годовой эффект по реализации 10 тыс. т препарата "ОТИ-3 жом" составит 2 млн 842 тыс. руб (без учета расхода за уходом за животными). При этом не учитывается одновременно имеющаяся место экономия кормов. При даче препаратов "ОТИ" по многочисленным данным кормления экономится до 14 % кормов на единицу получаемой продукции.

Организация производства препаратов "ОТИ-3 жом" реальна на существующих сахарных заводах.

3.4. Синтез препаратов "ОТИ" на основе гидролизатов хлопковой шелухи

Если для центральных районов СССР основным отходом пищевой промышленности является свекловичный жом, то для Среднеазиатских республик эту роль играет хлопковая шелуха.

Для преобразования ее в азотистые кормовые добавки - препарат "ОТИ-хл.шел." необходимо проведение гидролиза полисахаридов и синтеза ГМ на основе моносахаридов гидролизатов. В связи с достаточной изученностью процесса гидролиза полисахаридов хлопковой шелухи рядом авторов, мы начали исследование непосредственно с использования производственных гидролизатов Андижанского завода.

Эти гидролизаты были получены путем гидролиза разбавленной серной кислотой по двухфазному пентозно-гексозному методу.

Анализ моносахаридного состава гидролизатов дрожжевой и фурфурольно-гексозной варок показал наличие в их составе глюкозы (73,31-76,05%), ксилозы (17,24-12,93%), урановых кислот (1,5-1,7%) и следовых количеств галактозы и арабинозы. Незначительное содержание азотистых веществ гидролизатов представлено белковой, аминной и аммиачной формами азота.

Минимальное содержание моносахаридов в гидролизате необходимое для синтеза ГМ должно составлять 15 %. Поэтому изучалась кинетика упаривания гидролизатов хлопковой шелухи. Упаривание вели кислых и нейтрализованных концентрированным раствором аммиака гидролизатов при различных температурах. Установлено, что упаривание как кислых, так и нейтральных гидролизатов идет с незначительным распадом сахаров в пределах необходимой концентрации РВ для последующего синтеза ГМ.

При упаривании гидролизатов вместе с парами воды улетучивается фурфурол. При этом содержание его в упаренных гидролизатах снижается до 0,002-0,0025 %.

Синтез ГМ - препарат "ОТИ-хл.шел." - проводили с участием остаточной кислотности упаренных гидролизатов (препарат "ОТИ-2"). Синтез ГМ на нейтральных гидролизатах вели, используя в качестве катализатора ортофосфорную кислоту (препарат "ОТИ-2,3"). Поскольку основными моносахаридами гидролизатов хлопковой шелухи являются глюкоза и ксилоза, то синтез ГМ вели в оптимальных условиях, подобранных ранее.

Полученные препараты представляют собой сиропообразные жидкости темно-коричневого цвета с характерным запахом. Удельный вес 1,25-1,30 г/см³.

Химический состав полученных препаратов представлен в табл.8.

Таблица 8
Химический состав препаратов "ОТИ-хл.шел."
(%)

Показатели	ОТИ-2	ОТИ-2	ОТИ-2,3
	на гидролизате дрожжевой варки	на гидролизате фурфурольно-гек: созной варки	на гидролизате фурфурольно-гек: созной варки
Редуцирующие вещества	22,0	22,0	30,0
Свободные сахара	6,5	7,1	8,3
Гликозилмочевинны	19,1	18,7	26,8
Свободная мочевина	4,7	5,1	9,5
Общий азот	4,9	5,5	10,4
Общая кислотность	нейтральный	нейтральный	7-7,5
Сера	1,2	4,0	4,9
Фосфор	-	-	2,2

Препараты "ОТИ-2" нейтрализовали до pH=7 концентрированным раствором аммиака. Полученные препараты содержат значительное количество легкоусвояемого азота, углеводов и минеральных веществ.

Таким образом, моносахариды гидролизатов хлопковой шелухи пригодны для синтеза ГМ. Выход их составляет 56,6-72,5 %. Производство препаратов "ОТИ-хл.шел." идет по схеме: гидролиз полисахаридов - упаривание гидролизатов - синтез ГМ. Оно реально на существующих гидролизных заводах Средней Азии с организацией цехов его получения.

3.5. Характеристика пектинов листьев и жома

В последнее время пектин привлекает к себе внимание многих исследователей и работников промышленности в связи с большими возможностями его широкого применения в различных отраслях народного хозяйства и медицины.

Традиционной сферой использования пектина является пищевая промышленность: производство желе, мармеладов, конфитуров, джемов и т.д. Пектин применяется в хлебопечении для выпечки нечерствееющих сортов хлеба; в сыроварении для увеличения водопоглотительной способности сыров; в производстве мороженого - как стабилизатор для сбивных масел; в текстильной промышленности - при шлихтовке как хорошее клеющее средство; в литейном производстве в качестве добавки в формовочные смеси, благодаря чему достигается более высокая точность получаемых отливок.

Пектин используется для изготовления ряда медицинских препаратов, которые применяются в качестве заменителей плазмы крови, кровоостанавливающих средств при внешних и внутренних кровотечениях, при лечении язвенной болезни, гастрита и т.д. Известно, что пектиновые вещества интенсивно выводят из организма ряд ядовитых веществ: тяжелые металлы (стронций, свинец, кобальт и др.), токсины, радиоактивные вещества и понижают их содержание в костях и печени.

В связи с вышеизложенным появляется необходимость в поисках дешевых видов сырья для получения пектина. Нами выделены препараты пектинов: 1) из листьев сахарной свеклы путем экстракции 0,2 %-ной соляной кислотой с последующим осаждением сернокислым алюминием и очисткой этанолом; 2) из жома как продукт пред-

варительного извлечения пектиновых веществ при производстве препарата "ОТИ-3 жом"; 3) из жома, полученный в производственных условиях путем экстракции 2%-ной соляной кислотой, осаждением хлористым алюминием и очисткой этиловым спиртом.

Качественная и количественная характеристика полученных препаратов пектинов приведена в табл. 9.

Таблица 9

Характеристика пектинов листьев и жома

Показатели	Пектин			
	из листьев	: из жома, экстрагированный : 0,2% HCl	: из жома, экстрагированный : 2% HCl	: из жома, полученный в производстве
Содержание пектина (Са-пектат), %	71,4	89,2	77,4	68,8
Зола, %	7,0	4,5	3,1	1,2
Средняя молекулярная масса, у.е.	17000	25500	22000	21000
Свободные карбоксильные группы, K_c , %	5,54	9,06	7,31	11,10
Этерифицированные карбоксильные группы, K_0 , %	11,0	13,75	10,54	6,02
Метоксилированные карбоксильные группы, K_m , %	10,48	11,62	10,19	5,67
Степень метоксилирования, $\lambda = K_m / K_0 \cdot 100$ %	65,0	56,1	58,4	33,9
CH_2O -, %	7,22	5,83	6,07	4,41
CH_2COO -, %	0,52	2,12	0,35	0,41
Растворимость, %	93,1	85,1	80,9	75,4
Прочность 1,5%-ного сахаро-пектинового студня, мм.рт.ст.	310 - 325	150 - 180	400 - 430	400 - 420

Сопоставляя эти результаты видим, что препарат пектиновых веществ листьев сахарной свеклы по основным физико-химическим по-

казателям близок к свекловичному пектину и может быть рекомендован для получения его в промышленном масштабе.

Остаток после извлечения пектиновых веществ, содержащий 1,5-2 % азота, смешивается с жомом и скармливается животным.

ВЫВОДЫ

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать следующие выводы :

1. В составе изученных отходов преобладают углеводы. Азотистыми веществами богаты листья сахарной свеклы, значительно меньше их в жоме и хлопковой шелухе. Дана характеристика моносахаридного состава полисахаридов и аминокислотного состава азотистых веществ этого сырья.
2. Изучен фракционный состав пектиновых веществ листьев. Проведенное хроматографирование растворимой и водонерастворимой фракций пектина на ДЭАЭ-целлюлозе показало, что они различаются своей гетерогенностью.
3. Установлено строение основного фрагмента пектина листьев - полигалактуронана. Он имеет линейную углеводную цепь с (1→4) - связями между остатками α -галактопиранозилурановой кислоты.
4. Целлюлоза листьев сахарной свеклы построена из остатков β - D -глюкозы, соединенных между собой β -связью по месту 1→4 углеродных атомов и по характеру первичной структуры не отличается от целлюлоз других видов растений. Она характеризуется небольшой молекулярной массой, длиной волокна, низким содержанием α -целлюлозы, легко атакуется ферментом β -целлюлазой.
5. Изучена гидролизуемость полисахаридов свекловичного жома. Показана возможность его комплексного использования : предварительное извлечение пектиновых веществ и последующий синтез препарата "ОТИ-3 жом".
6. Методом планирования экстремального эксперимента определены оптимальные условия синтеза гликозилмочевин. Проведена их идентификация и установлено строение. Впервые проведен синтез и дана характеристика галактурозилмочевин. Используя ИК- и ЯМР-спектроскопию, показана преимущественная конформация этих соединений.

7. Данные по реакционной способности отдельных моносахаридов к образованию гликозилмочевин хорошо согласуется с описанным в литературе механизмом реакции N-гликозилирования.

8. Исследование кинетики расщепления гликозилмочевин в условиях искусственного рубца показало различие в их усвоении, зависящее от строения углеводного остатка.

9. Синтезированные на основе гидролизатов свекловичного жома и хлопковой шелухи препараты "ОТИ" являются новыми заменителями протеина в рационах жвачных животных. Дана принципиальная технологическая схема производства препарата "ОТИ-3жом", показана его экономическая эффективность.

10. Найдены оптимальные условия процесса брикетирования свекловичного жома с использованием в качестве связующей и кормовой азотсодержащей добавки препаратов "ОТИ".

11. Препараты пектиновых веществ, полученные из листьев сахарной свеклы, характеризуются высоким содержанием галактуроновой кислоты и могут быть рекомендованы как сырье для получения пектина в промышленности.

По теме диссертации опубликованы
следующие работы :

1. Капрельяниц Л.В., Дудкин М.С., Старичкова В.Е. Исследование условий гидролиза полисахаридов свекловичного жома растворами соляной кислоты. "Гидролизное производство", № 4, 1973.
2. Дудкин М.С., Гриняпин С.И., Беэусов А.Т., Капрельяниц Л.В., Корчевная С.П., Сердюк Л.В., Дарманьян П.М. Синтез гликозилмочевин на основе углеводов гидролизатов непикового растительного сырья и их использование. Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Продукты переработки древесины - вельскому хозяйству", Рига, "Зинатне", 1973.
3. Дудкин М.С., Старичкова В.Е., Капрельяниц Л.В. Синтез кормового препарата "ОТИ-2,3" на гидролизатах хлопковой шелухи. Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в Вузах УССР, "Пищевая промышленность", Киев, "Вища школа", вып.9, 1974.

4. Дудкин М.С., Капрельянц Л.В., Старичкова В.Е. Характеристика целлюлозы листьев сахарной свеклы. "Физиология и биохимия культурных растений", т.6, вып.5, 1974
5. Дудкин М.С., Гриншпун С.И., Капрельянц Л.В., Дарманьян П.М. Производство гликозидмочевин и их использование в качестве восполнителя белка в рационах жвачных животных. Тезисы совещания "Проблемы получения, выращивания и содержания молодняка крупного рогатого скота и совершенствование методов зоотехнологии", Тарту, 1974.
6. Старичкова В.Е., Капрельянц Л.В., Дудкин М.С. Получение препарата "ОТИ-2,3" на промышленных гидролизатах хлопковой шелухи. "Лесохимическая и гидролизная промышленность", № 7, 1974.
7. Капрельянц Л.В., Старичкова В.Е., Дудкин М.С., Дарманьян П.М. Определение оптимальных условий синтеза гликозидмочевин методом планирования экстремального эксперимента. Известия ВУЗов СССР, Химия и химическая технология, № II, 1974 (деп. в ВИНТИ рег. № I47I-74 от 3I.Y.74 года).

Материалы диссертации доложены на :

1. Всесоюзной конференции "Продукты переработки древесины - сельскому хозяйству", Рига, октябрь, 1973г.
2. Всесоюзном совещании " Проблемы получения, выращивания и содержания молодняка крупного рогатого скота и совершенствование методов зоотехнологии", Тарту, июнь, 1974.
3. Заседании Одесского отделения Всесоюзного биохимического общества, Одесса, март, 1974.
4. Научной конференции "Молодые ученые города Одессы - сельскохозяйственному производству", Одесса, май, 1974.
5. XXXIII и XXXIV научных конференциях Одесского технологического института пищевой промышленности им.М.В.Ломоносова, Одесса, 1972, 1974.