

**Е. Ю. Демьянцева
Р. А. Смит**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

Е. Ю. Демьянцева
Р. А. Смит

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2023

УДК 006.91:675.043.82(075)

ББК 30.10я7

Д 32

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент кафедры экологии промышленных зон и акваторий

СПбГМТУ *Т. Н. Алексеева*;

кандидат химических наук, доцент Высшей школы технологии и энергетики

Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Н. Евдокимов

Демьянцева, Е. Ю.

Д 32 Теоретические основы переработки природных полимеров: учеб. пособие /
Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Смит. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. — 48 с.

ISBN 978-5-91646-340-8

Учебное пособие соответствует программе и учебному плану дисциплины «Теоретические основы переработки природных полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В учебном пособии изложены способы переработки хитинсодержащего сырья, а также особенности и перспективы применения процессов ферментативного гидролиза растительного сырья.

Учебное пособие предназначено для подготовки магистров очной и заочной форм обучения. Отдельные разделы пособия могут быть полезны аспирантам и специалистам, работающим в области переработки природных полимеров.

УДК 006.91:675.043.82(075)

ББК 30.10я7

ISBN 978-5-91646-340-8

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023

© Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А., 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПЕРЕРАБОТКА ХИТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	6
1.1. Строение и свойства хитина.....	6
1.2. Получение хитина и хитозана	9
1.2.1. Заготовка панцирьсодержащего сырья (ПСС)	9
1.2.2. Способы получения хитина и хитозана	10
1.2.2.1. Получение хитина	11
1.2.2.2. Получение хитозана	15
2. ПЕРЕРАБОТКА КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	17
2.1. Строение и свойства крахмала.....	17
2.2. Получение крахмала	20
2.2.1. Особенности крахмалсодержащего сырья.....	21
2.2.2. Производство картофельного крахмала.....	22
2.2.3. Производство крахмала из зерновых культур.....	23
2.3. Производство модифицированных крахмалов.....	24
2.4. Ферментативный гидролиз крахмала	27
3. ПЕРЕРАБОТКА КСИЛАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	30
3.1. Строение и свойства ксилана	30
3.2. Получение ксилана.....	34
3.3. Ферментативная переработка ксилана.....	35
4. ПЕРЕРАБОТКА ЛИПИДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	38
4.1. Классификация и строение липидов	38
4.2. Свойства и переработка липидов.....	41
4.3. Анализ липидов	43
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	46

ВВЕДЕНИЕ

Воспроизводимые природные полимеры – одни из самых распространённых химических соединений в природе, являющихся источником многих ценных веществ.

К наиболее важным природным полимерам относятся как органические (целлюлоза, крахмал, белки, каучук, хитин, хитозан), так и неорганические (графит, драгоценные камни, кремнекислота). В учебном пособии представлены современные способы переработки хитин содержащего сырья, а также особенности и перспективы применения процессов ферментативного гидролиза растительного сырья. Хитин – полимер животного происхождения, один из наиболее распространённых в природе полисахаридов, находится на втором месте среди биополимеров после целлюлозы.

Растительное сырьё является практически неисчерпаемым, возобновляемым в процессе фотосинтеза растений природным ресурсом, что обуславливает перспективы его использования для промышленной переработки различными способами, в том числе гидролитическим. Основными по количественному содержанию биополимерными компонентами растительной биомассы являются полисахариды, гидролитическая переработка которых методами кислотного или ферментативного гидролиза приводит к образованию моносахаридов и получаемых из них разнообразных продуктов. В промышленных масштабах применяется гидролиз растительного сырья под действием кислотных катализаторов (так называемый кислотный гидролиз). В настоящее время усилия исследователей различных стран направлены на разработку способов ферментативного гидролиза. Эффективность этого процесса и состав получаемых продуктов в существенной степени зависят от особенностей надмолекулярной структуры полимеров, содержания в сырье, сбалансированности и активности ферментного комплекса. Ферментативный гидролиз полисахаридов растительной биомассы, осуществляемый под действием комплекса ферментов, продуцируемых различными микроорганизмами или промышленно выпускаемыми на их основе ферментными препаратами, обладает по сравнению с кислотным существенными преимуществами: специфичностью действия (ферменты, обладающие целлюлазной, пектиназной, гемицеллюлазной активностью, обеспечивают превращение соответствующих полисахаридов – целлюлозы, пектина, гемицеллюлоз – в моносахариды), отсутствием характерных для химического гидролиза вторичных превращений моносахаридов (что обеспечивает их выход, близкий к теоретическому), возможностью проведения процесса при невысоких температурах (т. е. без значительных энергетических затрат). Однако особенности строения и высокоупорядоченной надмолекулярной структуры целлюлозы (основного по количественному содержанию полисахарида растительной ткани) и связанная с этим трудность проникновения ферментов к ее макромолекулам, наличие лигнина, ферментативная деструкция которого осуществляется другими комплексами ферментов, обуславливают значительную продолжительность ферментативного

гидролиза и необходимость предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов для удаления лигнина и повышения реакционной способности целлюлозы. В настоящее время, особенно в связи с разработкой способов получения так называемого биоэтанола из непищевого растительного сырья для использования в качестве автомобильного топлива или добавок к нему, а также белоксодержащих кормовых добавок его прямой биоконверсией, большое внимание уделяется исследованиям процессов ферментативного гидролиза лигноцеллюлозных материалов. Ферментативный гидролиз целлюлозы и гемицеллюлоз происходит под воздействием не отдельных ферментов, а полиферментных систем, вырабатываемых грибами (например, рода *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, и др.) и бактериями (*Clostridium*, *Cellulomonas*, *Thermomonospora*, *Microbiospora*, *Streptomyces* и др.). Гидролиз целлюлозы осуществляется под воздействием синергически действующего комплекса целлюлаз, разрушающего целлобиозу до глюкозы. Проводятся исследования по получению высокоэффективных, в том числе мутантных штаммов микроорганизмов – продуцентов комплекса ферментов, обладающих высокой активностью по отношению к целлюлозе и гемицеллюлозам. Получен ферментный препарат на основе рекомбинантного штамма гриба *Penicillium verruculosum*, содержащий в своем составе полисахаридмонооксигеназу из *Myceliophora thermophila* с увеличенной гидролитической активностью к различным видам целлюлозосодержащего сырья (выход продуктов гидролиза из которых повышается на 40 %, а при гидролизе наиболее тудногидролизуемой микрокристаллической целлюлозы – на 60 %). Использование смесей мутантных форм целлюлаз *Penicillium verruculosum* позволило увеличить выход глюкозы при ферментативном гидролизе целлюлозосодержащих материалов (микрокристаллической целлюлозы и измельченной осиновой древесины) на ~ 30 % по сравнению с композициями исходных ферментов такого же состава. Механизм ферментативного гидролиза гемицеллюлоз, имеющих в отличие от целлюлозы разветвленную структуру, гемицеллюлазами менее изучен. Известно, что на эффективность ферментативного гидролиза целлюлозы существенно влияют физико-химические и структурные факторы (величина удельной поверхности, доступной действию целлюлаз, и степень кристалличности – с увеличением степени кристалличности целлюлозы скорость процесса снижается).

Многообразие видов лигноцеллюлозных материалов, используемых для ферментативного гидролиза и применяемых комплексов ферментов, не позволяют однозначно выбрать наиболее эффективный и в то же время экономически целесообразный способ подготовки. В настоящее время исследования по ферментативному гидролизу растительного сырья включают, помимо получения и применения более эффективных штаммов микроорганизмов, продуцирующих высокоактивные ферменты, направленного создания ферментов комплексного действия (гидролизующих не только целлюлозу, но и гемицеллюлозы, а также разрушающих лигнин), разработку способов предварительной обработки сырья и совершенствования процессов ферментации.

1. ПЕРЕРАБОТКА ХИТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Открыл хитин в 1811 году А. Броконно, директор ботанического сада при Академии наук в Нанси. В ходе химических опытов он выделил из грибов вещество, неподдающееся растворению в серной кислоте, и назвал его «фунгин». В 1823 году французский ученый А. Одье, изучая элементы экзоскелета насекомых и тарантулов, выделил из надкрылий насекомых то же самое вещество и предложил использовать термин «хитин». В 1859 г. Ш. Руже путем воздействия щелочей впервые получил деацетилированную форму хитина, названную «хитозан». Однако на момент открытия хитозана ученые не проявили к нему должного интереса и только в 30-е годы XX века вновь обратили внимание на само вещество и возможности его практического использования [1, 2].

1.1. Строение и свойства хитина

Хитин является вторым, наиболее распространенным природным полимером после целлюлозы. Этот биополимер входит в состав экзоскелета и других скелетных элементов членистоногих, клеточной стенки грибов, водорослей и др. [1]. Установлено, что клеточная ткань грибов и водорослей, оболочка членистоногих, черви и некоторые органы моллюсков также содержат в своем составе хитин, а не только ракообразные [2].

Хитин – линейный аминополисахарид, макромолекула которого состоит из N-ацетил-D-глюкозамина (мономерные единицы – N-ацетилглюкозамин, связаны β -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидной связью) (рис.1). Несмотря на присутствие азота, он может рассматриваться как целлюлоза с гидроксиллом, заменённым в положении C₂ на ацетамидогруппу [2].

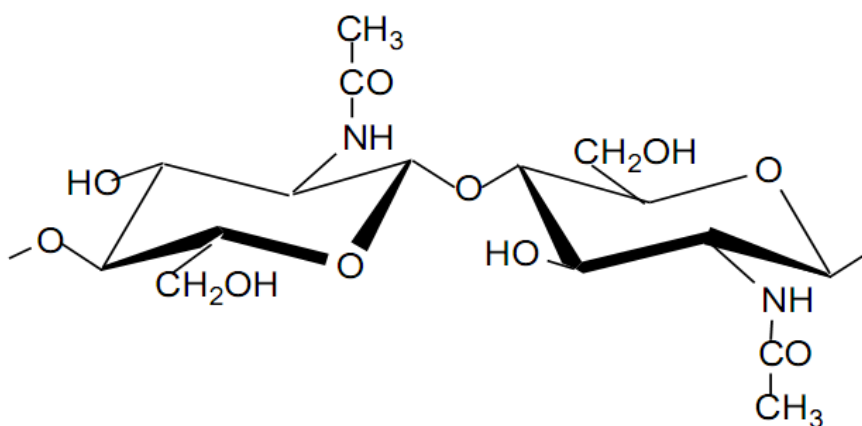


Рис. 1. Структурная формула хитина

В хитиновых организмах хитин находится в составе комплексов с белками, глюканами посредством пептидной связи деацетилированной аминогруппы с

диаминомонокарбоновыми аминокислотами неароматического строения, имея вид хитин-белкового комплекса. В клеточной стенке некоторых фикомицетов хитин обнаруживается вместе с целлюлозой. Хитин у грибов, как правило, ассоциируется с другими полисахаридами, например, β -1-3-глюканом, у членистоногих он связан с белками типа склеротина и меланинами [3]. Биосинтез молекулы хитина происходит с участием фермента хитинсинтетазы в специальных клеточных органеллах – хитосомах.

Хитин является высококристаллическим полимером, в нем существуют внутри- и межмолекулярные связи между гидроксильными группами, а также между аминоацетильными и гидроксильными группами. Хитин имеет три полиморфных модификации с различной ориентацией микрофибрилл: α , β , γ . Наиболее распространена α -форма, присутствующая в панцире ракообразных и некоторых моллюсков, кутикуле насекомых, клеточной стенке грибов. Она представляет собой плотно упакованные антипараллельные цепи полимера [2].

Хитин нерастворим в воде, щелочах, разбавленных кислотах, спиртах, других органических растворителях, и растворим в концентрированных соляной, серной и муравьиной кислотах, а также в некоторых солевых растворах при нагревании, причем при растворении он заметно деполимеризуется [4]. Он способен образовывать комплексы с органическими веществами: холестерином, белками, пептидами, а также обладает высокой сорбционной способностью к тяжелым металлам, радионуклидам. Хитин не разлагается под действием ферментов млекопитающих, но гидролизуется некоторыми ферментами насекомых, грибов и бактерий, отвечающими за распад хитина в природе [5].

Хитин обладает двумя гидроксильными группами, одна из которых у C_3 – вторичная, а вторая у C_6 – первичная. По этим функциональным группам может проводиться его химическая модификация для получения производных с заданными функциональными свойствами. Среди них можно отметить простые (например, карбоксиметилловые) и сложные эфиры [1]. Среди разнообразных производных этого полимера наиболее доступным является хитозан.

α -хитин может быть получен при перекристаллизации из раствора, биосинтезом в пробирке или в результате ферментативной полимеризации. Строение хитина не является окончательным, т.к. при дальнейшей обработке он превращается в хитозан. Деацетилирование хитина, т.е. отщепление ацетильной группировки от остатков уксусной кислоты, стало первой модификацией, в результате которой был получен хитозан [2].

Хитозан – деацетилированное производное хитина, представляющее собой полимер, состоящий из β -D-глюкозаминовых звеньев (рис. 2).

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина – ацетильной группировки. Реакция деацетилирования может сопровождаться одновременным разрывом гликозидных связей полимера, в связи с чем хитозан имеет структурную неоднородность, обусловленную не полной завершенностью реакции деацетилирования и разрывом полимерной цепочки [2, 3].

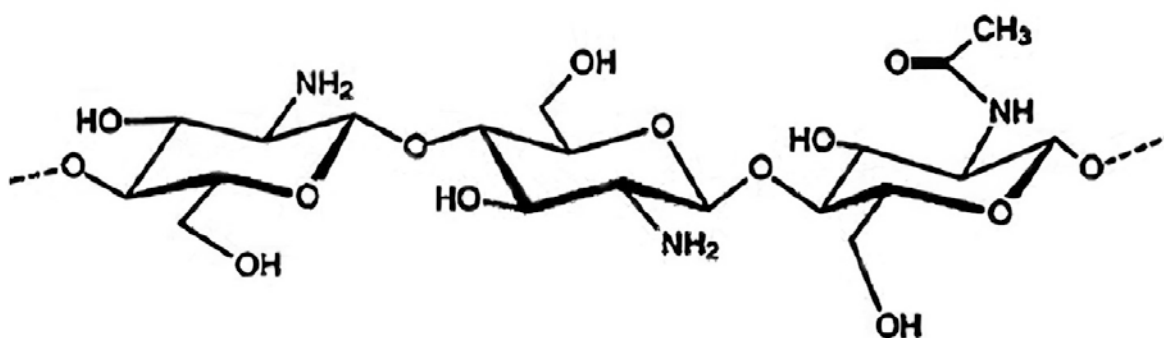


Рис. 2. Структурная формула хитина

Хитозан делят на следующие виды: технический, промышленный, пищевой и медицинский. При работе с хитином и хитозаном следует учитывать их растворимость, молекулярный вес, вязкость, степень деацетилирования (СД) или степень ацетилирования (СА). Степень деацетилирования показывает относительное молярное содержание аминогрупп в полимере, степень ацетилирования – относительное молярное содержание N-ацетильных групп. В настоящее время отсутствуют общепринятые критерии для различения хитозана и хитина в зависимости от содержания N-ацетильных групп. Для удобства эта условная граница может быть проведена по степени ацетилирования, которая у хитина составляет более 50 %, а у хитозана менее – 50 % [3]. Наиболее ценным для практического применения является хитозан, имеющий повышенную ДА, низкую молекулярную массу и хорошую растворимость. Он находит применение благодаря свойствам структурообразователя, может использоваться как эффективный и селективный сорбент [2]. В таблице 1 приведены данные по влиянию СД и ММ на некоторые свойства хитозана.

Таблица 1 – Влияние СД и ММ на физико-химические и биологические свойства хитозана и его растворов [6]

Параметр	Физико-химические и биологические свойства
СД↑ ММ↓	Растворимость при нейтральных значениях рН, радиопротекторная и антиоксидантная активность
СД↓	Кристалличность
СД↑ ММ↑	Вязкость растворов
СД↓ ММ↓	Биодеградируемость
СД↑	Биосовместимость и сорбционность
Влияние СД и ММ до конца не изучена	Антимикробная и противовирусная активности
СД↑	Гемостатическая активность
СД↑ ММ↑	Эффективность проникновения в клетку
ММ↓	Противоопухолевая активность

В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан растворим в разбавленных неорганических кислотах (соляной, азотной) и органических (муравьиной, уксусной, янтарной, молочной, яблочной), но нерастворим в лимонной и винной кислотах [7]. Растворимость в уксусной или соляной кислотах наблюдается при рН ниже 5–6 (его собственный рН составляет от 5,5 до 6,5).

Аминогруппы молекулы хитозана имеют константу ионной диссоциации (рКа) 6,3–6,5 [8]. При пониженных значениях рН аминогруппы протонированы, и хитозан представляет собой катионный, хорошо растворимый полиэлектролит. При повышенных значениях рН – аминогруппы депротонированы, и полимер нерастворим. Такая зависимость растворимости от рН позволяет получать хитозан в различных формах: капсулы, пленки, мембраны, гели, волокна и др. Растворимость хитозана в слабокислых водных растворах существенно повышается при понижении молекулярной массы и повышении степени деацетилирования.

Высокомолекулярный хитозан со степенью деацетилирования 70–80 % плохо растворяется в водных растворах при рН 6,0–7,0, что существенно ограничивает возможности его практического применения [9].

Хитозан, в отличие от хитина, имеет дополнительную реакционноспособную функциональную аминогруппу NH_2 , поэтому помимо простых и сложных эфиров из хитозана возможно получение N-производных различного типа, что существенно расширяет возможности его применения.

1.2. Получение хитина и хитозана

1.2.1. Заготовка панцирьсодержащего сырья (ПСС)

Панцирь крабов заготавливают в мороженном, сушеном или химически консервированном виде в зависимости от вида и качества панциря. Так, панцирь ходильных конечностей, получаемый при глубокой переработке крабов, предпочтительно заготавливать в мороженном виде. В этом случае отходы при производстве консервов (панцирь ходильных конечностей) промывают в морской воде, отделяют избыточную влагу и дробят на кусочки размером не более 4 см в специальных дробилках. Дробленый панцирь замораживают блоками массой в 10 кг при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продолжительность хранения мороженого панциря краба не более 2 лет. Хитозан из панциря ходильных конечностей крабов считается высшего качества и имеет спрос как на внутреннем, так и на внешнем рынке. Практикуется также заготовка ПСС краба в сушеном виде.

Использование химического консервирования крабового панциря позволяет заготавливать ПСС при небольших объемах промысла и обеспечивает быструю остановку автолитических процессов в сырье. Из известных способов химического консервирования предпочтительно использовать щелочное, так как при этом способе, наряду с консервированием сырья, протекает его щелочное депротеинирование, что облегчает дальнейшую переработку. Консервирование

панциря крабов гидроокисью натрия позволяет получить в условиях промысла ПСС, содержащее 5–8 % белка и пригодное для получения качественного хитозана. Сходные способы заготовки ПСС используют и при обработке панциря креветок.

1.2.2. Способы получения хитина и хитозана

Хитин как нерастворимый полимер не поддается выделению из панциря напрямую. Для его получения необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие панциря, т.е. перевести их в растворимое состояние и удалить.

Приблизённо последовательность выделения хитина реализуется следующим образом: ПСС → измельчение → депротенирование (ДП) → промывка → деминерализация (ДМ) → промывка → хитин [3]. Схема получения хитозана: хитин → измельчение → деацетилирование → промывка → сушка → хитозан. Схематическое изображение поэтапной последовательности получения хитина и хитозана приведена на рисунке 3.

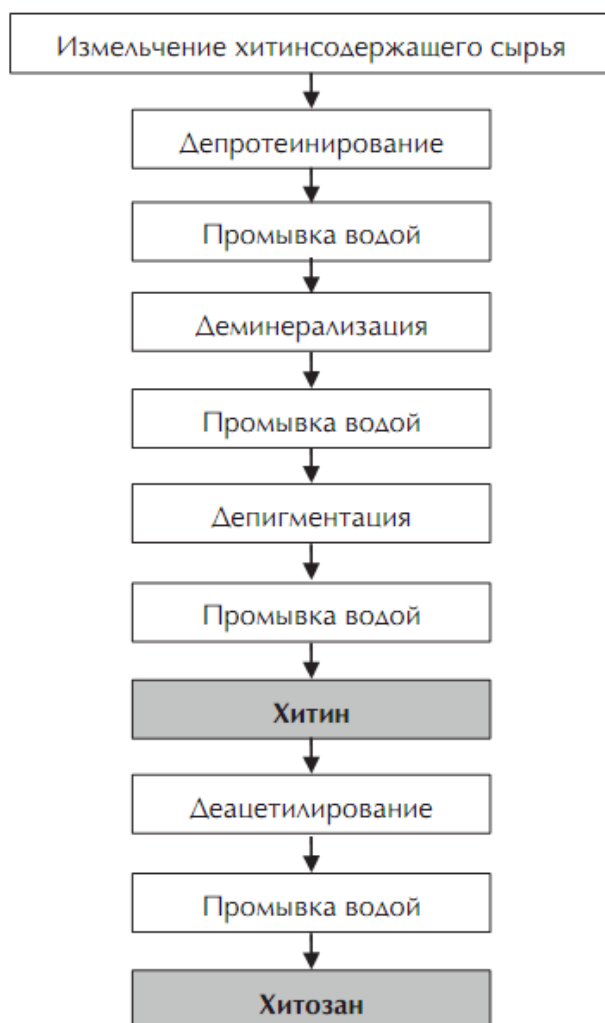


Рис. 3. Основные этапы технологического процесса получения хитина и хитозана [6]

1.2.2.1. Получение хитина

Существуют различные методы выделения хитина из сырья и его преобразования в хитозан. Наиболее часто используемыми являются химический, биотехнологический, электрохимический методы.

Химический метод является одним из наиболее старых способов получения хитозана. Он основан на последовательной обработке сырья щелочами и кислотами. Процесс удаления белков – ДП, осуществляет обработку размельченного хитинсодержащего сырья раствором щелочи. Как правило, применяется NaOH. Далее следует процесс ДМ, который проводится в растворе HCl, до полного удаления минеральных солей из сырья. Обесцвечивание (депигментацию) проводят с использованием окислителей, например, перекиси водорода. Деацетилирование проводят при нагревании сырья с концентрированным раствором щелочи. Полученный хитозан последовательно промывают водой и метанолом.

Другим способом получения хитина и его дальнейшего преобразования в хитозан является проведение сначала стадии ДМ, а затем – стадии ДП [10]. Полученный по этой схеме продукт обладает более высоким качеством в сравнении с хитином, полученным по схеме ДП – ДМ.

В зависимости от вида ПСС и требуемого качества хитина, а также получаемого из него хитозана количество операций ДП, ДМ и их последовательность бывают различными. Например, однократная обработка щелочью применима для мягкого тонкого панциря (крыль, гаммарус, насекомые). Двукратная обработка щелочью применяется в случае необходимости получения хитина, полностью лишенного остатков белка. Остаточное содержание минеральных веществ при однократной обработке панциря кислотой не превышает обычно 1–3 %. Вместе с тем повторная ДМ дает возможность получения хитина без примесей золы, что важно также в случае обработки толстого панциря крабов [3].

Кислотная и щелочная обработки зачастую приводят к окрашиванию конечного продукта. Депигментирование хитина можно проводить с помощью сильных окислителей – перекиси водорода, гипохлорита натрия, перманганата калия, этанола и эфира, холодный раствор гипохлорида натрия, содержащий 0,5 % активного хлора, гидросульфита натрия, а также некоторых органических растворителей – абсолютного ацетона, хлороформа, этилацетата [6].

Известны и другие, нестандартные и более мягкие методы получения хитина, не приводящие к деструкции и деацетилированию хитина. Например, воздействие на ПСС производных этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). С этой целью панцирь краба подвергают длительному воздействию ЭДТА в течение 2–3 недель при pH 9,0. Измельченный до 1–10 мм панцирь обрабатывали в некоторых случаях за 15 минут. После такой обработки хитин содержал до 1 % золы и 5 % белка [3]. Интенсифицировать стадии ДП можно применением в качестве депротеинирующего реагента 10 %-ного раствора натрия бикарбоната в присутствии катионных и анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих депигментирующим и обезжиривающим

свойствами, что, в свою очередь, исключает применение агрессивных и токсических реагентов (раствора концентрированной щёлочи, перекисных соединений и органических растворителей). Стадия деминерализации осуществляется 0,1 М раствором HCl [6].

К недостаткам традиционного химического способа получения хитина можно отнести большое количество отходов производства, контакт сырья с сильными реагентами, что приводит к деструкции хитина, гидролизу и химической модификации белка и липидов, и, как следствие, ухудшению качества целевых продуктов и уменьшению молекулярной массы хитозана [11, 12]. Обработка сырья в агрессивных средах предполагает использование специального стойкого к коррозии оборудования, создания специализированных участков хранения и приготовления растворов кислот и щелочей [6].

К достоинствам химического способа получения хитина можно отнести высокую степень депротеинирования и деминерализации хитина, небольшое время обработки сырья и относительную доступность, и дешевизну реагентов.

Биотехнологический способ предусматривает использование ферментов для депротеинирования сырья, продуктов молочнокислого или уксуснокислого брожения для деминерализации и химических реагентов для депигментации.

Применение ферментов для депротеинирования панциря позволяет создать более мягкие условия обработки ПСС, а также совместить несколько операций, а значит и упростить процесс. При этом снижаются агрессивность реакционной среды, затраты на оборудование и увеличивается срок его службы.

К наиболее простому способу получения хитина из панцирьсодержащего сырья относится способ применения активного ферментного комплекса самого сырья (автопротеолиз). ДП ПСС осуществляют смешиванием целого криля с ПСС в соотношении 1:2 при температуре 50 °С. Полученную массу перемешивают в течение пяти часов. Степень перехода белка в жидкую фазу составляла 68 %. В результате такой обработки получили хитин, содержащий 34 % минеральных веществ и 12 % белка. Данный способ не обеспечивает полного ДП хитина и требует дополнительной обработки по извлечению из него белка. Кроме того, имеются данные о присутствии в ферментном комплексе криля активных хитиназ, воздействие которых на хитин снижает его молекулярную массу.

Для достижения высокой степени депротеинирования наиболее эффективными являются способы, предусматривающие применение ферментов и ферментных препаратов микробиологического и животного происхождения, таких, как панкреатин, кислые протеиназы Г10Х, щелочные протеиназы Г20Х [6, 13, 14]. На стадии депротеинирования возможно использование протеолитических ферментов как пепсин и трипсин ($t = 37\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 4\text{ ч}$) [15].

Биотехнологические способы реализуются в мягких с химической точки зрения условиях, при совмещении в одном процессе нескольких операций депротеинирования и деминерализации, что упрощает процесс и приводит к повышению качества готового продукта, максимально сохраняя функциональные свойства готового хитозана [16].

Но ограничивающим этот метод является применение дорогостоящих ферментов или штаммов бактерий, невысокая степень депротеинирования хитина даже при применении нескольких последовательных обработок, а также необходимость обеспечения стерильности производства. Поэтому в настоящее время метод развит недостаточно и пока не нашел широкого применения в промышленности.

Электрохимический метод получения хитозана позволяет в одном технологическом процессе получать хитин достаточно высокой степени очистки и ценные в пищевом отношении белки и липиды. Сущность технологии получения хитина электрохимическим способом заключается в проведении стадий депротеинирования, деминерализации и обесцвечивания хитин содержащего сырья в водно-солевой суспензии в электролизерах под действием электромагнитного поля, направленного потока ионов, образующихся в результате электролиза воды H^+ и OH^- ионов и ряда низкомолекулярных продуктов, обуславливающих кислую и щелочную реакцию среды, а также ее окислительно-восстановительный потенциал соответственно [17].

Разработан [17] технологический процесс получения хитина из хитинсодержащего сырья (ХСС) краба, креветки, речного рака и гаммаруса, в результате которого депротеинирование сырья осуществляется в катодной камере, а деминерализация – в анодной камере электролизёра. В качестве электролита используют растворы $NaCl$ или Na_2SO_4 . Согласно разработанной технологической схеме (рис. 4) ХСС измельчают и смешивают в определённом соотношении с катодной фракцией (1:6), полученной после депротеинирования в электролизёре предыдущей партии сырья, и выдерживают в течение 2,5 ч при температуре окружающей среды.

Полученную суспензию нагревают до 82 °С и термостатируют в течение 45 мин, далее фильтрованием разделяют на белковую фракцию и хитинсодержащий остаток. Последний смешивают с раствором электролита (1 %-ным $NaCl$) в соотношении 1: 20 и направляют в катодную камеру для последующего депротеинирования. Электрохимическую обработку осуществляют при $pH \geq 12,2-12,5$, плотности тока 300–450 А/м² в течение 45–60 мин при постоянном перемешивании. После обработки в катодной камере к смеси добавляют 4 %-ный раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) с целью дополнительного обезжиривания хитинсодержащего остатка (соотношение сырьё : экстрагент = 1:10), далее нагревают до 82 °С, термостатируют в течение 20 мин и фильтруют. При электрохимическом депротеинировании щёлочерастворимая белковая фракция ХСС переходит в растворимое состояние за счёт разрыва дисульфидных -S-S- связей, в случае же традиционной щелочной обработки происходит разрыв преимущественно -C-S- связей, ответственных за образование побочных продуктов, исключающих возможность дальнейшего использования белка [17]. Депротеинированный хитинсодержащий остаток снова смешивают с раствором электролита и направляют в анодную камеру промывают водой до нейтральных значений pH и сушат. Отсутствие стадии депигментации обусловлено образованием при электролизе в анодной камере ионов ClO^- , H_2O_2 и

газообразного Cl_2 , обладающих обесцвечивающими и антимикробными свойствами.

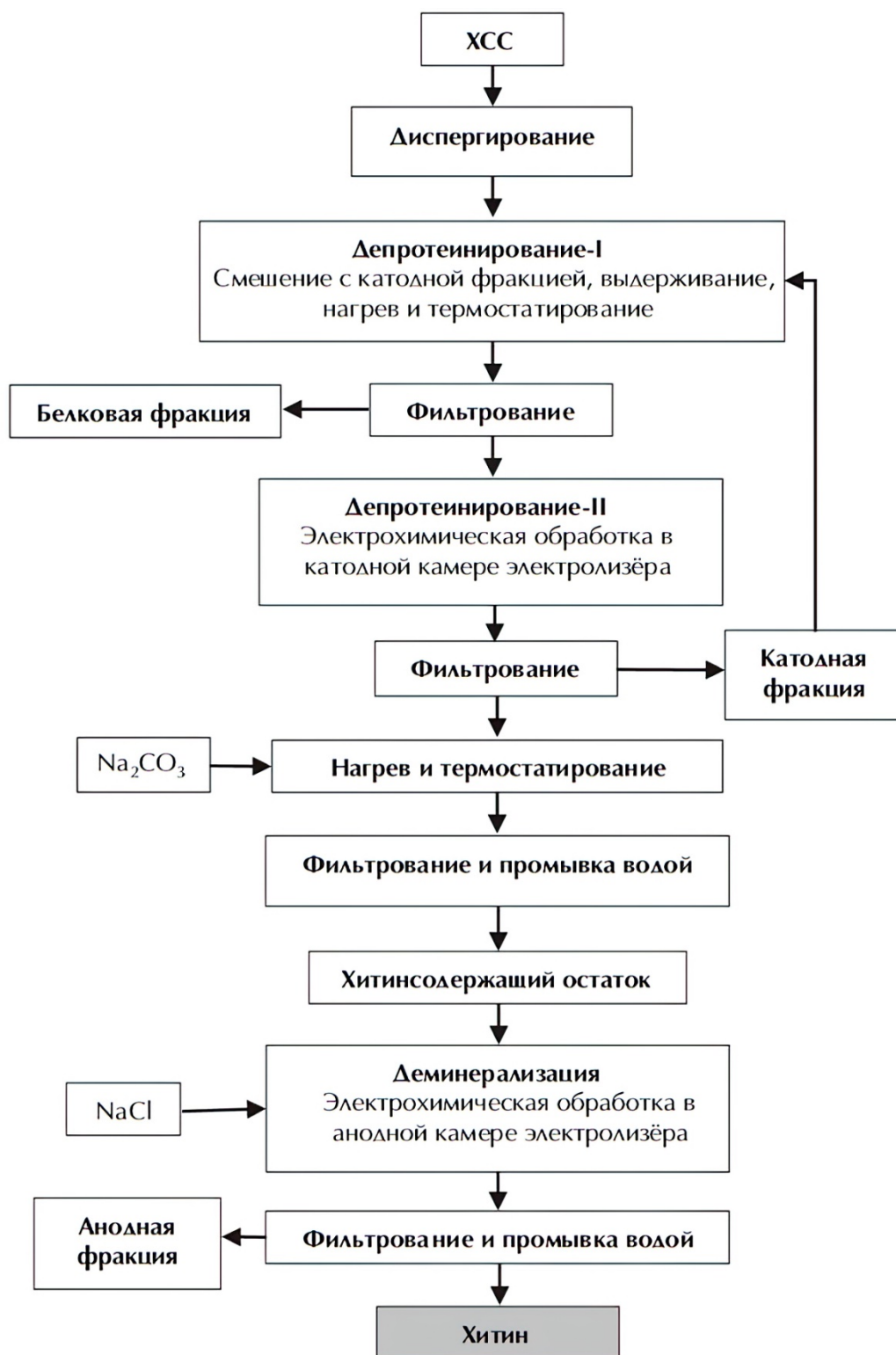


Рис. 4. Технологическая схема получения хитина электрохимическим способом [17]

Среди преимуществ данного метода является проведение в одном технологическом цикле стадий ДП, ДМ и депигментации, исключая при этом

необходимость применения концентрированных щелочных и кислотных реагентов, а также образование небольшого количества, по сравнению с химической и ферментативной технологиями, сточных вод. Полученный таким образом хитозан обладает высоким уровнем сорбционных свойств и биологической активности, но недостатком данного метода является большая энергозатратность.

1.2.2.2. Получение хитозана

Хитозан – это первая модификация хитина, полученная его деацетилизацией, в ходе которого ацетамидная группа хитина (N-ацетил-2-амино-2-дезоксис-(1-4)-β-D-гликопираноза), расположенная у второго углеродного атома, превращается в первичную аминогруппу, а хитин – в хитозан (рис. 5). Представляет собой высокомолекулярный полимер глюкозамина, растворимый в разбавленных органических и неорганических кислотах (кроме серной). В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан, растворимый в кислых растворах, имеет широкие возможности для применения в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине [3, 6].

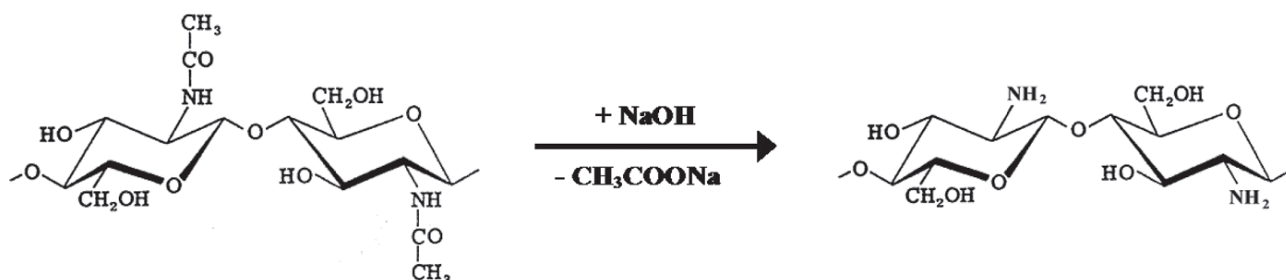


Рис. 5. Химическая реакция получения хитозана из хитина

Деацетилирование (ДА) проводят в условиях жёсткого химического воздействия на хитин концентрированными NaOH или KOH (40–60 %) при температуре 90–110 °С и соотношении хитинсодержащего сырья и реагента от 1:3 до 1:10. Продолжительность реакции деацетилирования варьирует от 30 мин до 5,5 ч, получают при этом хитозан с высокой степенью деацетилирования – 88–98 %. Реакция ДА, наряду с отщеплением ацетильных групп, сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, что приводит к изменению молекулярной массы, надмолекулярной структуры, степени кристалличности, характеристической вязкости и т. д. В связи с этим во ВНИРО был разработан «холодный» способ получения хитозана из различного хитинсодержащего сырья, обеспечивающий снижение деструкции хитозана, повышение его молекулярной массы, вязкости и степени деацетилирования до 75 %. Хитин при этом обрабатывали 50 %-ным раствором щёлочи в соотношении хитин: раствор щёлочи 1:10–1:15. Полученную суспензию выдерживали при

комнатной температуре и периодическом перемешивании в течение 20–25 сут. Однако длительность процесса деацетилирования создавала определённые трудности в его практическом применении [6].

Применение растворов щелочей высокой концентрации при высоких температурах делает необходимым использование оборудования, изготовленного из никелевых сплавов или с никелевым покрытием. Чаще всего для проведения ДА применяют реакторы, изготовленные из легированных жаропрочных марок сталей, снабженные перемешивающим устройством и паровой рубашкой. Определенную сложность в процессе получения хитозана представляет регенерация или утилизация сточных вод, представляющих собой щелочные растворы высокой концентрации. В большинстве случаев щелочное ДА проводится 30–50 %-ным раствором щелочи, и хотя в процессе реакции концентрация щелочи снижается, слив такого реагента в систему канализации напрямую недопустим. В связи с этим при проектировании хитозанового производства необходимо предусматривать утилизацию щелочных растворов на смежном производстве или нейтрализацию щелочных стоков с последующей их очисткой от белковых загрязнений.

После ДА и отмывки до нейтрального значения рН хитозан представляет собой сильно гидратированный, набухший продукт с содержанием воды более 70 %. Для предотвращения ороговения хитозан сушат при 50–55 °С. При сушке в условиях более высоких температур хитозан уплотняется, темнеет и теряет растворимость, что снижает возможность его использования. Наилучшим образом показывает себя сушка хитозана в псевдокипящем слое при 50 °С. Низкомолекулярный водорастворимый хитозан и олигосахариды сушат на распылительных и лиофильных сушилках. Воздушно-сухой хитозан содержит 8–10 % воды [3].

2. ПЕРЕРАБОТКА КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Крахмал – продукт международной торговли; его стоимость на мировом рынке определяется в основном стоимостью сырья: наиболее высокая цена картофельного крахмала, затем кукурузного, соргового, маниокового [18].

Крахмал, являясь природным полисахаридом, имеет уникальные свойства и особенности, к числу которых относятся:

- ежегодная возобновляемость и неиссякаемость сырьевых ресурсов для его получения (картофель, кукуруза, рожь, пшеница, маниока, горох и др.), что выгодно отличает его от целлюлозы, выделяемой из древесины, минимальный срок созревания которой даже для быстрорастущей древесины составляет 18–20 лет;

- легкая изменяемость и придание новых практически ценных свойств путем химического, физического, бактериологического или комбинированного воздействия;

- возможность осуществления с крахмалом всех превращений, известных из химии низкомолекулярных соединений;

- возможность создания на основе крахмала или в сочетании с синтетическими полимерами новых биоразлагаемых материалов;

- нетоксичность и удобство работы с крахмалом как с полимером.

Уникальные свойства крахмала, как природного крупнотоннажного полимера, привлекают внимание исследователей и многих крупных компаний в плане производства самых разнообразных продуктов на его основе [19].

Рост производства нативных и модифицированных крахмалов связан с развитием основных отраслей – потребителей продукции пищевого и технического назначения пищевой и перерабатывающей промышленности, а также целлюлозно-бумажной, нефтегазовой, текстильной промышленности, стройиндустрии, производства биоразрушаемых полимерных изделий.

2.1. Строение и свойства крахмала

Крахмал относится к классу нередуцирующих углеводов химической формулы крахмала – $(C_6H_{10}O_5)_n$, то есть его основой является глюкозный остаток $C_6H_{10}O_5$.

Крахмал является полимером глюкозы, который образуется и существует в разных формах. Преобладающей из них является циклическая пиранозная форма. Превращение открытой формы D-глюкозы в циклическую α -D-глюкозу сопровождается образованием кислородного мостика –O– между первым и пятым атомами углерода [18]. Крахмал не является химически индивидуальным веществом. Он представляет собой смесь полисахаридов – амилозу и амилопектин [20].

Амилоза – преимущественно линейные полисахариды, макромолекулы которых состоят из остатков α -D-глюкопиранозы, соединённых гликозидными

связями 1→4 со степенью полимеризации от 200 до 1000 (рис. 6). Также в цепях амилозы могут присутствовать связи 1→6, 1→3 и 1→2.

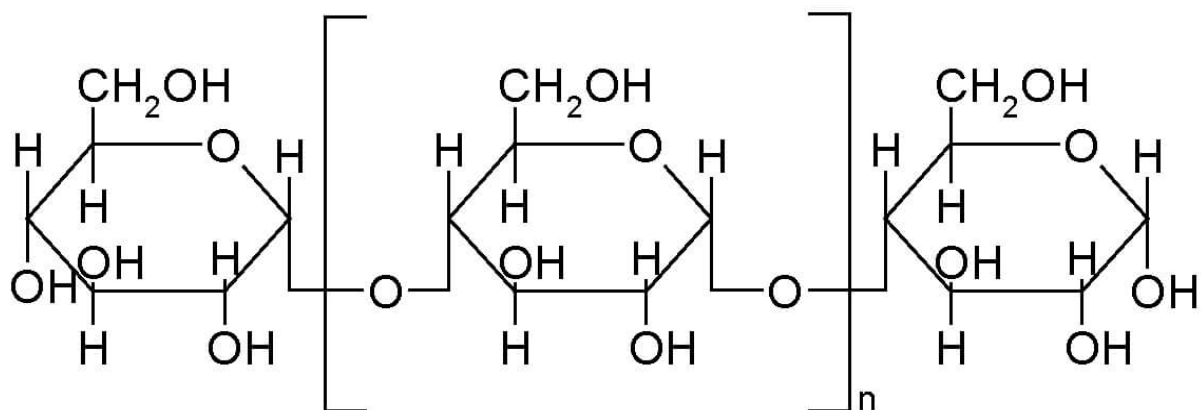


Рис. 6. Фрагмент молекулы амилозы

Амилопектин – сильно разветвлённый полисахарид (рис. 7). Его главные цепи составлены из остатков α-D-глюкопиранозы, соединённых гликозидными связями 1→4. Длинные боковые цепи такого же строения присоединяются к звеньям главной цепи гликозидными связями 1→6 и в небольшом числе связями 1→3 и сами могут иметь ответвления (рис. 8). Степень полимеризации лежит в пределах 600–6000.

Массовая доля фракций амилозы и амилопектина в крахмале разных растений различна и составляет 15–25 и 75–85 % соответственно. В крахмальных зёрнах они распределены более-менее равномерно. У картофельного крахмала зерна крупные, размером от 15 до 100 мкм, имеющие форму концентрических овальных структур, как бы вложенных одна в другую и по форме напоминающих речную ракушку; с горячей водой он образует вязкий прозрачный клейстер. У кукурузного крахмала зерна среднего размера, от 20 до 40 мкм, которые имеют отличительную особенность – трехгранную бороздку, по внешнему виду напоминающую латинскую букву «Y» и образующую непрозрачный клейстер невысокой вязкости. Зерна пшеничного крахмала округлой или эллиптической формы также среднего размера, без каких-либо выраженных отличительных признаков, клейстер более прозрачный по сравнению с кукурузным и обладает невысокой вязкостью. Рисовый крахмал самый мелкий, с размером от 3 до 10 мкм, в основном многогранной формы, изредка ромбовидной или игольчатой, образует клейстер невысокой вязкости [21].

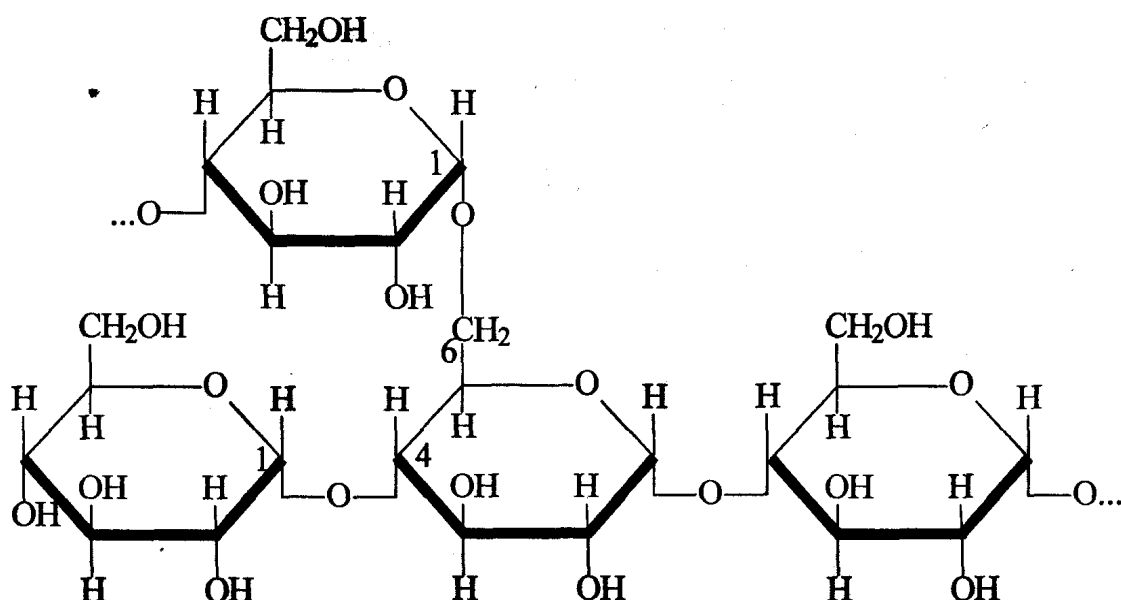


Рис. 7. Фрагмент молекулы амилопектина

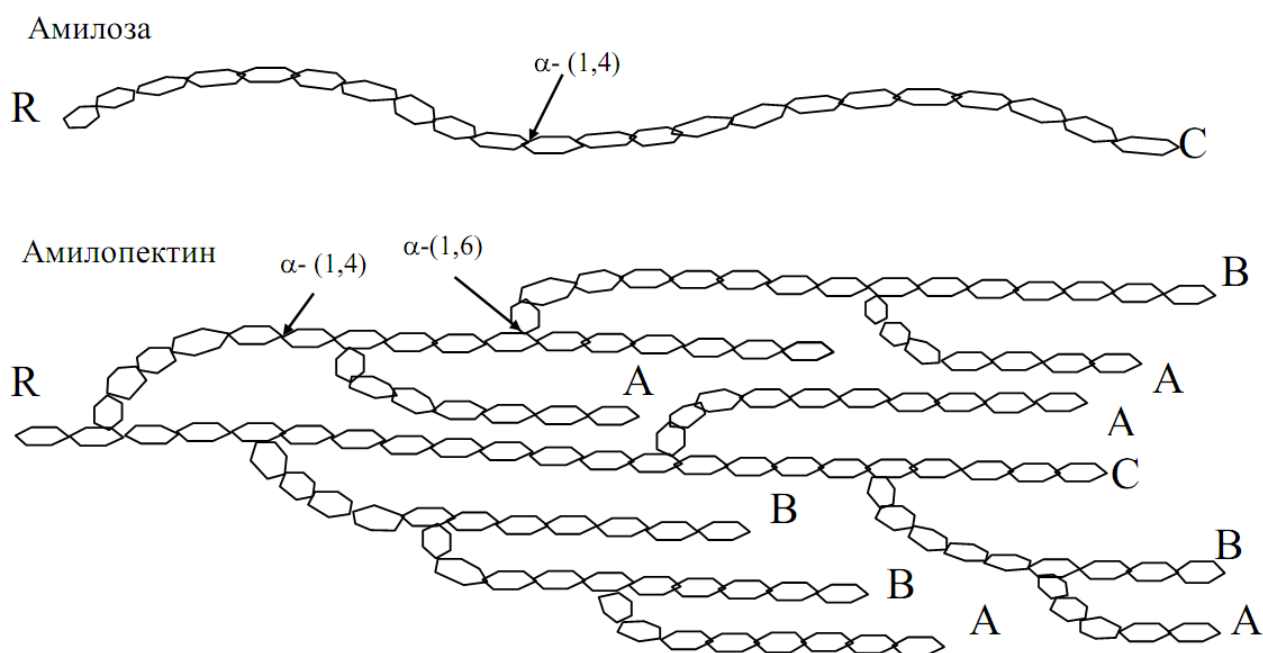


Рис. 8. Химическая структура полисахаридов крахмала:
 α -(1,4)-глюкозидные связи между глюкозидными остатками,
 α -(1,6)-глюкозидные связи разветвления полисахаридов [18]

В качестве важного резервного вещества крахмал хранится растениями главным образом в семенах, клубнях, корнях и в сердцевине стеблей. Зерна крахмала находят в заболони древесины, в живых клетках флоэмы, но их нет в ядровой древесине, а также он образуется в листьях и накапливается в семенах. Количество крахмала подвержено сезонным колебаниям. У большинства древесных пород в ксилеме крахмал откладывается летом и максимально его количество осенью. Зимой он убывает или исчезает совсем в результате

конверсии в сахар (глюкозу). Ранней весной наблюдается второй максимум крахмала. Поздней весной крахмал снова расщепляется, и с началом роста побегов глюкоза транспортируется в листья, где участвует в иницировании процесса фотосинтеза. Образующиеся при фотосинтезе сахара поступают по лубу и сердцевинным лучам в древесину, где снова образуется крахмал [20, 22].

Крахмал даёт характерное синее окрашивание с йодом, причём амилоза окрашивается в интенсивно синий цвет, а амилопектин – в красно-фиолетовый.

2.2. Получение крахмала

Для производства крахмала используется различное сырьё: клубневое (картофель, батат, маниока) и зерновое (кукуруза, пшеница, рис) [21-23]. Поскольку крахмал в растительных тканях встречается в форме отдельных частиц или зёрен, его выделение основано на экстракции размолотого сырья водой. После удаления крупных фрагментов ткани фильтрованием, крахмал остаётся в виде дисперсии, которая медленно осаждается. К экстракту обычно добавляют сернистую кислоту, что облегчает набухание зёрен, а также предотвращает рост микроорганизмов и нежелательные ферментативные реакции; кроме того, сернистая кислота способствует отбеливанию продукта [22].

Чистый товарный крахмал представляет собой белоснежный сыпучий порошок, состоящий из мельчайших зерен. Зерна крахмала из различных источников отличаются по размерам и структуре, и по своим оптическим свойствам. Они являются оптически анизотропными и частично кристаллическими. При повышенной температуре (55–80 °С) зерна крахмала настолько набухают, что распадаются с образованием коллоидного раствора крахмала (клейстера). Зёрна картофельного крахмала набухают при 40–45 °С, а крахмалов из зерновых культур – при 35°С. Однако их полное растворение практически невозможно, так как макромолекулы амилозы группируются в пучки или паракристаллические фибриллы [22]. Крахмальные зерна нерастворимы в холодной воде, спирте, эфире, сероуглероде, хлороформе, бензоле, но растворяются в щелочах и растворах солей цинка, магния и др.

Для разрушения структуры крахмалсодержащего сырья с целью извлечения крахмала используют химические, тепловые и механические способы воздействия на него, но при этом крахмальные зерна не должны разрушаться и клейстеризоваться. Иначе говоря, процесс извлечения крахмала должен вестись при температуре ниже начальной температуры клейстеризации, которая в зависимости от вида крахмалсодержащего сырья варьируется в широком диапазоне, что обусловлено как размером и строением зерен, так и составом полисахаридов крахмала [18].

Основными этапами переработки крахмалсодержащего сырья являются:

- предварительная очистка сырья от примесей;
- предварительное разрушение структуры сырья химическими и биологическими способами для уменьшения энергозатрат на измельчение;

- направленное механическое разрушение структуры сырья на отдельные компоненты;
- разделение на фракции измельченной массы с использованием в качестве разделительной среды клеточной жидкости сырья, а также сопровождающей и экстракционной жидкостей;
- извлечение крахмала и концентрирование побочных продуктов в многоконтурных рециркуляционных установках;
- регенерация сопровождающей и экстракционной жидкостей для последующей рециркуляции в процессе;
- снижение потребления чистой воды путем ее рециркуляции в процессе производства [22].

2.2.1. Особенности крахмалсодержащего сырья

Для создания безотходных технологий крахмалов не менее важно определить ценность и значимость каждого из компонентов крахмалсодержащего сырья, их соотношение и формы связи с зернами крахмала для последующего ее разрушения и извлечения крахмала.

Адгезионная форма связи крахмальных зерен с другими веществами присуща в основном протеинам зерновых культур. В присутствии воды гемицеллюлозы способны образовывать коллоидные вещества, которые адсорбируются на зернах крахмала. Для оценки технологических свойств крахмалсодержащего сырья необходимо изучить состав протеинов, их взаимодействие с зернами крахмала в растворах, их способность образовывать углеводно-белковые комплексы с некрахмальными полисахаридами, что особенно характерно для зерна ржи и пшеницы.

Белки зерновых культур по воздействию на них различных растворителей подразделяются на:

- альбумины, растворимые в дистиллированной воде;
- глобулины, не растворимые в чистой воде, но растворяющиеся в солевых растворах;
- проламины, растворимые только в спирте;
- глютелины, не растворимые ни в воде, ни в спирте, растворяются только в слабых щелочах и кислотах.

Особое место среди белков зерна пшеницы занимают композиционные белки, составляющие его клейковину, которая включает в основном глютеин и глиадин. Глютениновая часть белка клейковины служит её основой, а глиадиновая – склеивающим началом.

Технологическую сложность извлечения крахмала представляют также некрахмальные полисахариды – гемицеллюлозы и пентозаны. Гемицеллюлозы составляют почти половину всех компонентов клеточных стенок оболочек зерна. Пентозаны растворимы в воде и при разрушении образуют слизи, увеличивающие вязкость мучных суспензий, что также затрудняет извлечение крахмала. Образование слизей на основе пентозанов присуще не всем видам зернового сырья, а только ржи, ячменю, овсу.

Важная характеристика крахмалсодержащего сырья – интенсивность поглощения влаги при замачивании. Движущей силой такого процесса является градиент концентрации влаги в отдельных частях зерна, осмотическое давление, капиллярный эффект и некоторые биологические факторы.

Белки, крахмал, клетчатка, пентозаны обладают разной способностью к влагопоглощению, что приводит к концентрации напряжений в слое и сдвигу одних частей зерна относительно других; в результате образуются микротрещины, которые заполняются водой. Таким образом, влага в зерно проникает путем как медленного диффузионного переноса, так и скачкообразно [24].

2.2.2. Производство картофельного крахмала

Картофель – ценная культура, которая служит сырьем для производства крахмала, спирта и ряда других пищевых продуктов.

Клубни картофеля содержат 75–76 % воды и 24–25 % сухого вещества. Из расчета на 100 кг картофеля его сухие вещества состоят примерно из 17,5 кг крахмала, 2,1 кг азотистых веществ, 4,3 кг безазотистых веществ, 0,9 кг минеральных веществ и 0,5 % сахаров. Кроме того, в картофеле присутствует в небольшом количестве гликоалкалоид – соланин, являющийся одним из видов сапонинов, дающих с водой обильную пену при переработке картофеля. Клубни различаются по химическому составу не только от разных, но даже от одного куста. Содержание крахмала в них может колебаться от 12 до 25 %.

Задача технологического процесса извлечения крахмала из корнеклубнеплодов – разорвать стенки клеток, высвободить зерна крахмала и отмыть их от клеточной жидкости [18].

Технология получения картофельного крахмала состоит из следующих операций:

- подача картофеля в производство и отмывание от грязи;
- измельчение картофеля на терочных машинах;
- выделение клеточного сока из каши;
- вымывание крахмала из каши (отделение крахмала от мезги);
- отделение соковой воды;
- рафинирование, промывание и концентрирование суспензии крахмала.

Принципиальная схема производства сухого крахмала складывается из следующих операций: подготовка (промывание) сырого крахмала; механическое обезвоживание (центрифугирование), высушивание в сушилках; обработка сухого продукта (дробление и просеивание); упаковка и маркирование готовой продукции.

Картофель со склада или хранилища транспортируется в производство. На большинстве картофелекрахмальных заводов для этого используют гидравлический транспортер, по которому картофель перемещается при помощи воды. В процессе транспортирования и мойки происходит предварительная очистка картофеля, сопровождающаяся отделением от него легких и тяжелых примесей (солома, ботва, щепы, песок, камни). Чистый (отмытый) картофель

взвешивают на автоматических весах и на картофелетерочных машинах истирают до состояния каши, представляющей собой смесь крахмала с мезгой и клеточным соком. Затем из картофельной каши на горизонтальных шнековых осадительных центрифугах отделяют до 70 % клеточного сока и получают липкий, тестообразный продукт, содержащий 32–43 % сухих веществ. Из этого продукта, путем промывания водой на ситовых аппаратах, выделяют свободный крахмал в виде крахмальной суспензии и обескрахмаленную мезгу. Промытую крупную и мелкую мезгу обезвоживают сначала на центробежно-лопастных ситах, а затем на мезгопрессе и направляют на реализацию как отход производства.

Крахмальную суспензию подают на осадительные центрифуги для сгущения и отделения соковой воды. Сгущенный сход с центрифуги, содержащий 38–40 % сухих веществ, разбавляют водой и направляют на рафинирование. Рафинирование крахмальной суспензии проводят на дуговых ситах последовательно в две ступени. Содержание мезги в суспензии после рафинирования не должно быть более 0,5 % к массе ее сухих веществ.

После выделения соковой воды, мезги и рафинирования крахмальная суспензия еще может содержать некоторое количество растворимых веществ, мелкой мезги и других примесей. Поэтому ее подвергают дополнительному промыванию свежей чистой водой и отделяют с помощью гидроциклонов, центробежных сепараторов или осадительных центрифуг со шнековой выгрузкой осадка.

Выход крахмала из картофеля зависит от его содержания в картофеле, величины потерь с отходами производства и сточными водами, технической оснащенности завода и технологической схемы переработки картофеля. Расход воды на производство сырого картофельного крахмала зависит от технологической схемы, применяемого оборудования и колеблется от 5 до 22 м³ на 1 т перерабатываемого картофеля [24].

2.2.3. Производство крахмала из зерновых культур

Зерно пшеницы представляет собой твердое, коллоидное, капиллярно-пористое тело, включающее различные вещества. Крахмал имеет частично кристаллическую структуру, так же, как и клетчатка, которая содержится в значительном количестве в оболочках зерна. Белковые вещества обладают аморфной структурой. В эндосперме зёрна крахмала также заключены в клетки, но, в отличие от корнеплодов, они прочно скреплены белковыми веществами, не поддающимися механическому отделению [18].

Для получения крахмала из кукурузы выполняют ряд последовательных технологических процессов: замачивание кукурузного зерна в воде, содержащей 0,18–0,25 % SO₂; грубое дробление зерна; выделение зародыша из грубоизмельченной зерновой массы; тонкое измельчение каши после грубого дробления зерна; мокрое ситование или отцеживание и промывание на ситах мезги и зародыша; сепарирование крахмало-белковой суспензии для разделения зерен крахмала и белковых веществ, а также для отделения основной массы

жидкой фазы; окончательная очистка крахмала от растворимых веществ промыванием [18].

Производство сухого крахмала из картофеля или кукурузы основано на одинаковых технологических процессах и осуществляется по общей технологической схеме. Основными операциями производства сухого крахмала являются: дополнительная очистка сырого крахмала, механическое обезвоживание, высушивание, просеивание и упаковка [18].

2.3. Производство модифицированных крахмалов

Наряду с традиционным массовым использованием крахмала, например, в производстве бумаги и картона, где крахмал является 3-м по объему продуктом, в последние годы успешно развивается целый ряд новых направлений исследования и применения крахмала и его производных [19].

Структуру и свойства крахмала можно легко изменить в желаемом направлении путём физической, химической или комбинированной обработки. Крахмалы с направленно изменёнными свойствами называются модифицированными [24].

Наиболее наукоемкая продукция – модифицированные крахмалы. Раньше наибольший объем импорта (более 65 %) составляли крахмалы для целлюлозно-бумажной промышленности. А сейчас первенство принадлежит крахмалам пищевого назначения (более 60 %). Наиболее перспективный вид сахаристого продукта из крахмала как полноценного заменителя сахарозы – глюкозно-фруктозный сироп с различным содержанием фруктозы и глюкозы. Потенциал рынка глюкозно-фруктозных сиропов связан преимущественно с развитием отраслей по производству безалкогольных напитков, йогуртов, плодово-ягодных консервов. Среди сахаристых продуктов из крахмала следует отметить значительный объем импорта мальтодекстринов – более 40 тыс. т. Мальтодекстрины применяются в детском и диетическом питании в качестве углеводов, потребность в которых в 3–4 раза превышает потребность в белках и жирах. Их широко используют также в производстве различных видов пищевых продуктов. Мальтодекстрины получают путем ферментативного гидролиза крахмала с массовой долей редуцирующих веществ 5–25 %. Мальтодекстрины представляют собой белый сыпучий порошок, легко растворимый в воде, бесцветный, обладающий умеренной сладостью. На основе глубокой переработки крахмала и продуктов его биоконверсии можно обеспечить импортозамещение полиолов – сорбита и мальтита, пищевых кислот и аминокислот. Одним из продуктов глубокой переработки зерна на основе гидролизатов крахмала является лизин – важнейшая незаменимая аминокислота, необходимая для роста, восстановления тканей, производства антител, гормонов, ферментов, альбуминов. В производстве лизина сахаристые продукты из крахмала используются в качестве компонента питательной среды [23].

Крахмалы, свойства которых изменены в результате специальной обработки, называют модифицированными крахмалами. Последние подразделяют на две большие группы: крахмалы, при обработке которых

основным изменением является расщепление полисахаридных цепей – группа расщеплённых крахмалов, и крахмалы, свойства которых изменены в основном в результате присоединения химических радикалов или в результате совместной полимеризации с другими высокомолекулярными соединениями, – группа замещённых крахмалов. Модифицированные крахмалы можно представить в виде схемы (рис. 9).



Рис. 9. Классификация модифицированных крахмалов [24]

Крахмалы, модифицированные кислотой. Модификацию крахмалов обычно производят с применением соляной или серной кислоты. Суспензию нагревают до температуры ниже температуры клейстеризации крахмала. Расход кислоты составляет 1–3 % к крахмалу, температура, при которой протекает реакция, составляет 45–50 °С. Такой крахмал применяют в бумажном производстве при поверхностной проклейке бумаги для повышения её устойчивости к износу и улучшения качества печати. В пищевой промышленности модифицированные крахмалы этого типа используют для приготовления жележных конфет, восточных сладостей и др.

Расщеплённые крахмалы получают при термическом и механическом воздействии обработкой кислотой, окислителями, амилазами, некоторыми солями, облучением γ -лучами, ультразвуком и другими способами, вызывающими деструкцию полисахаридных цепей. При этом происходит направленное или хаотическое расщепление глюкозидных, а иногда и других валентных связей, но обычно зернистая форма крахмала остаётся неизменной. Иногда наблюдается частичное разрушение структуры зёрен крахмала с образованием вторичной структуры, например, при клейстеризации и

высушивании крахмалов в вальцовых сушилках. Клейстеры расщеплённых крахмалов имеют, как правило, пониженную вязкость, более высокую прозрачность и повышенную стабильность при хранении. Это определяет их широкое применение в промышленных целях.

Окисленные крахмалы получают воздействием на зерна крахмала различных окислителей. Окисление проводят в присутствии определенного количества воды при различных значениях рН. В качестве окислителей применяют гипохлориты, перманганаты, йодную кислоту, её соли и другие соединения. При этом происходит гидролитическое расщепление глюкозидных связей с образованием карбонильных групп, окисление спиртовых групп в карбонильные, а затем в карбоксильные. Степень окисления зависит от расхода реагента и условий проведения реакции. По своим свойствам окисленные крахмалы сходны с крахмалами, модифицированными кислотой, и отличаются способностью к образованию клейстеров пониженной вязкости и стабильных при хранении. К окисленным крахмалам относится модифицированный желирующий крахмал, приготовляемый путём обработки картофельного или кукурузного крахмала перманганатом калия в кислой среде. Его используют в качестве желирующего компонента некоторых кондитерских изделий, в качестве стабилизатора мороженого, продуктов пищевого концентрата и молочной промышленности.

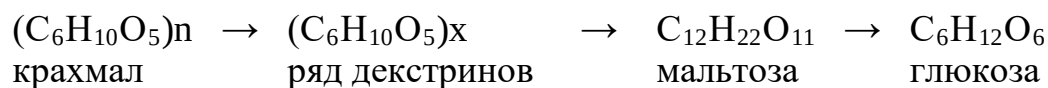
Замещённые крахмалы. Глюкозидные остатки, из которых построены полисахаридные цепи крахмала, содержат ряд реакционно-способных групп – концевые редуцирующие группы, спиртовые группы у второго, третьего и шестого углеродных атомов. Способность этих групп вступать в реакции замещения с различными органическими и неорганическими соединениями используют для производства ряда модифицированных крахмалов, относящихся к группе замещённых (простые и сложные эфиры и сшитые крахмалы). Введение в молекулы полисахаридов крахмала даже незначительного количества радикалов позволяет значительно изменить свойства крахмала – повысить вязкость и стабильность их клейстеров, устранить их тягучесть и липкость, улучшить стабилизирующее действие, удерживаемость на волокнах целлюлозы, хлопка и на искусственных волокнах, усилить плёнообразующую способность и т. п.

К группе **набухающих крахмалов** относят те, которые прошли влаготермическую обработку, вызвавшую частичное или полное необратимое разрушение структуры зёрен крахмала. Модифицированные крахмалы этой группы обладают способностью набухать в холодной воде и полностью или частично переходить в растворимое состояние. Свойства набухающих крахмалов зависят от вида исходного сырья и условий его обработки до клейстеризации во время высушивания. Направленное изменение некоторых свойств набухающих крахмалов осуществляют предварительной обработкой сырья химическими реагентами или проведением влаготермической обработки крахмала в присутствии химических веществ (кислоты, щёлочи, антисептики и др.) Набухающие крахмалы широко применяют для брикетирования корма, агломерации порошка руд, угля и других продуктов. В нефтяной и газовой промышленности их используют в качестве стабилизаторов глинистых

растворов для бурения скважин. В пищевой промышленности их добавляют в пудинги, продукты питания – хлеб, макароны и другие [24].

2.4. Ферментативный гидролиз крахмала

При ферментативном гидролизе крахмала схема его превращения выглядит так:



α -амилаза быстро переваривает амилозу и амилопектин, облегчая гидролиз 1,4-глюкозидных связей; макромолекулы сначала распадаются на декстрины среднего размера, которые затем расщепляются до мальтозы и более мелких декстринов (рис. 10, 11).

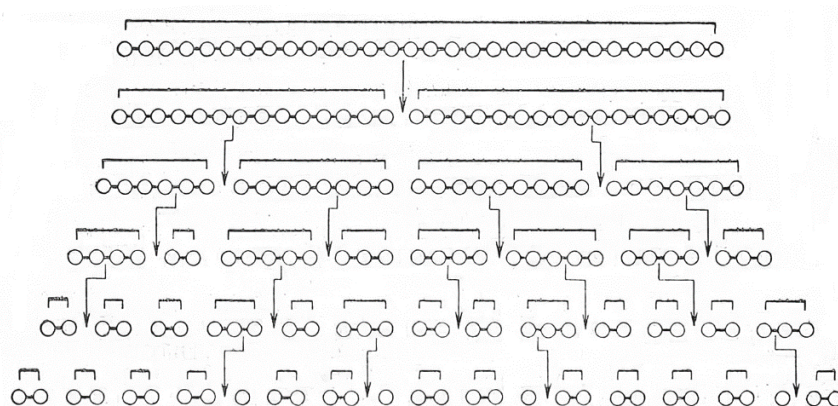


Рис. 10. Действие α -амилазы на амилозу крахмала

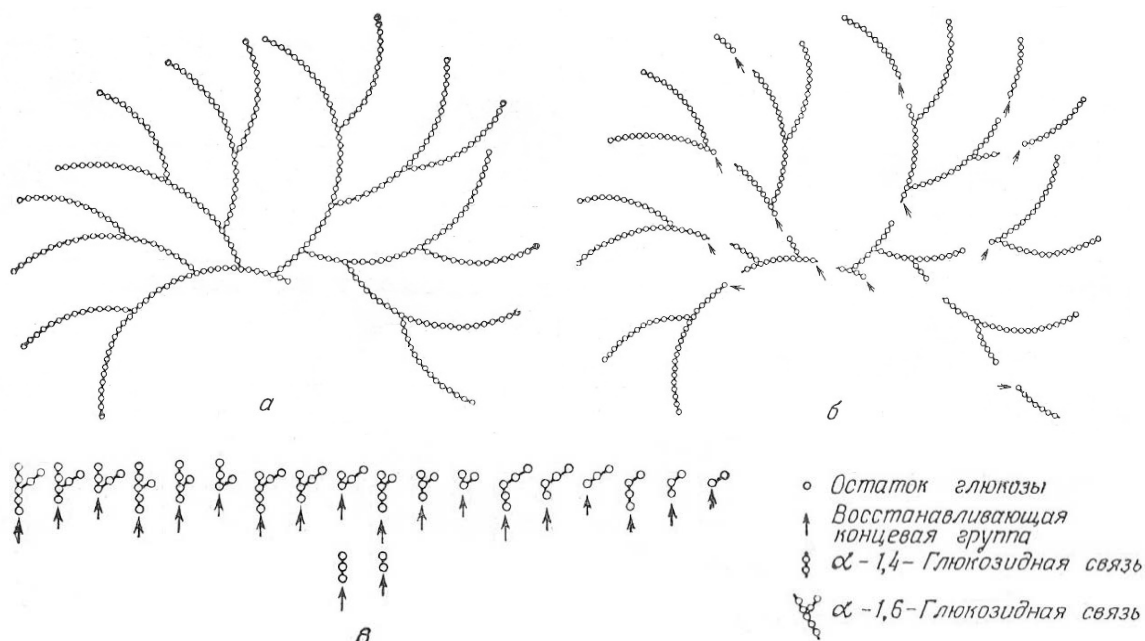


Рис. 11. Действие α -амилазы на амилопектин крахмала

Действие α -амилазы на крахмал характеризуется быстрым снижением вязкости его раствора, а также быстрым исчезновением окраски йода. Конечным продуктом ферментативного гидролиза является мальтоза и некоторое количество глюкозы, а амилопектин даёт мальтозу и низкомолекулярные декстрины. Это обусловлено тем, что фермент не действует на 1,6-связи в местах разветвления макромолекул амилопектина. Расщепляющее действие β -амилазы проявляется постепенно, с последовательным освобождением звеньев мальтозы из разветвлений (рис. 12, 13).

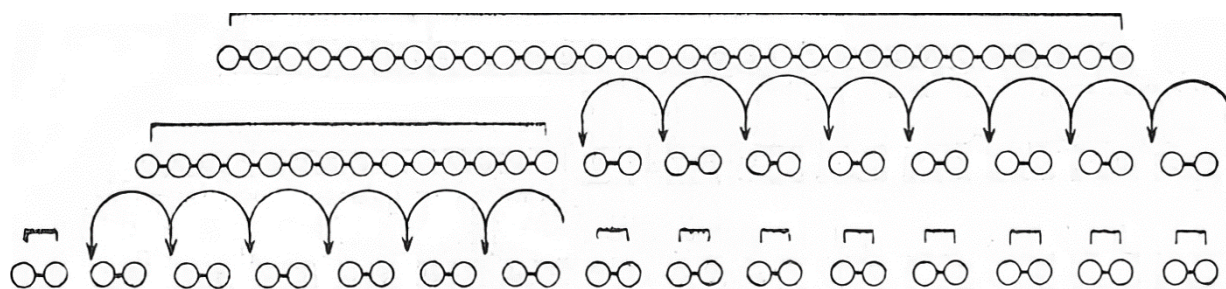


Рис. 12. Действие β -амилазы на амилозу крахмала

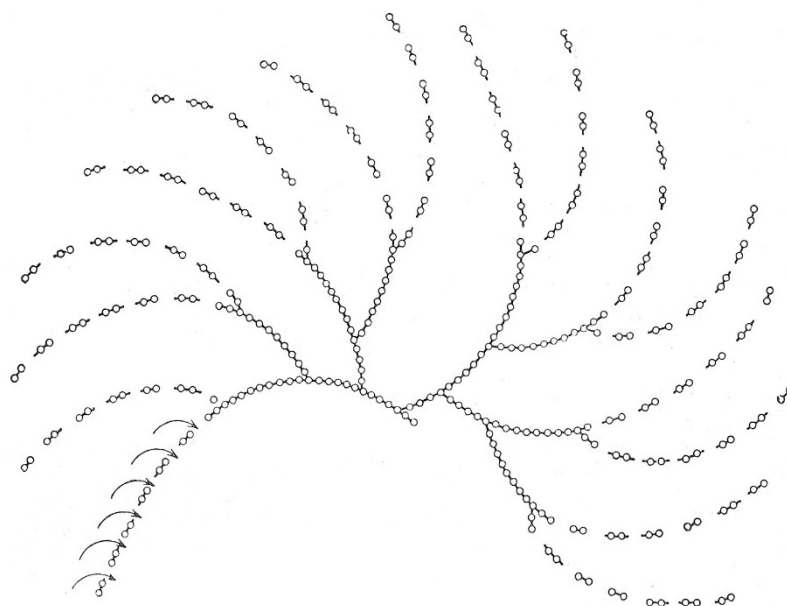


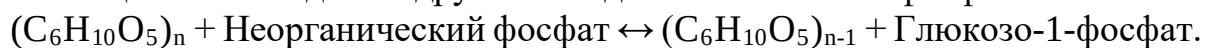
Рис. 13. Действие β -амилазы на амилопектин крахмала

Вязкость и мутность притом уменьшаются слабо. Окраска с йодом полностью исчезает при обработке крахмала α -амилазой, но она остаётся красной, если амилопектин расщепляется при действии β -амилазой. Это обусловлено тем, что β -амилаза способна отщеплять лишь «верхушки ветвей» разветвлённых макромолекул. По-видимому, данный фермент способен расщеплять приблизительно только половину каждой макромолекулы

амилопектина, и, таким образом, этот метод можно использовать для изучения разветвлённости.

Активность ферментов и скорость процесса резко возрастают в случае использования в качестве субстрата клейстеризованного крахмала [25].

α - (и β -) амилазы – не единственные ферменты, участвующие в метаболизме крахмала. Фосфорилазы катализируют не только расщепление, но и синтез этих полисахаридов. Благодаря каталитическому действию фосфорилазы фосфат реагирует с углеродом C_1 на концах цепи и остатки глюкозы отщепляются один за другим в виде α -D-глюкозо-1-фосфата:



Эта реакция обратима, и её направление определяется исключительно концентрацией реагирующих компонентов [22].

3. ПЕРЕРАБОТКА КСИЛАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Из полисахаридов гемицеллюлоз наиболее распространены ксиланы. Они содержатся во всех древесных породах, злаках и других растениях. Ксиланы разных растений отличаются друг от друга составом и строением [20].

Изучение ксилана представляет разносторонний интерес, так как он является строительным материалом клеточных стенок и может быть использован для получения ксилозы, ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и иных продуктов.

Ксилан может быть применен в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора. Возможно добавление ксилана в типографскую краску и бумажные композиции, использование его при шлихтовании тканей и в других целях.

Присутствие ксилана оказывает влияние на свойства продуктов переработки зерна и древесины. Источником ксилана служит разнообразное растительное сырье. В большом количестве он содержится в пленках, оболочках и стеблях хлебных злаков: в меньшем количестве – в древесине. Содержание ксилана пропорционально количеству пентозанов (табл. 2) [26].

Таблица 2 – Содержание пентозанов в растительном сырье [26]

Наименование сырья	Пентозаны
Сосна	11,00
Ель	12,80
Солома озимая пшеничная	21,61
Кукурузные стержни	31,50
Оболочки зерна пшеницы	35,65
Пленки овса	29,40
Пленки ячменя	23,85

3.1. Строение и свойства ксилана

В растительной ткани встречается ряд ксиланов. По своему строению различают: 1) ксиланы типа глюкозидов, содержащие D-глюкуроновую кислоту; 2) ксиланы, не содержащие остатков этой кислоты.

Помимо этого, насчитывают пять типов ксилана: 1) истинные ксиланы, 2) арабоксиланы, 3) глюкуроноксиланы, 4) арабоглюкуроноксиланы, 5) комплексные ксиланы.

К истинным ксиланам, построенным только из остатков D-ксилопиранозы относят ксилан травы эспарто и морских водорослей (*Rhodymenia palmata*).

Ко второй группе ксиланов возможно отнести арабоксилан – основной полисахарид гемицеллюлоз зерен семейства злаковых. Извлекаемый водой ксилан муки пшеничного зерна состоит на 63 % из ксилозы и на 37 % из арабинозы.

К третьему типу ксиланов относятся глюкуроноксиланы, построенные из остатков D-ксилозы, D-глюкуроновой кислоты или 4-метил-D-глюкуроновой кислоты. К их числу относится ксилан бука, березы, ели, пленок гороха и пшеничной соломы.

К четвертому типу ксиланов относят арабоглюкуроноксиланы, распадающиеся при гидролизе на D-ксилозу, L-арабинозу, D-глюкуроновую кислоту и (или) 4-метил-D-глюкуроновую кислоту. К этому типу полисахаридов относятся один из ксиланов пшеничной соломы, ксиланы овсяной и ячменной соломы, кукурузных стержней, пленок овса, проса, ячменя.

К категории комплексных ксиланов относятся полисахариды со сложной разветвленной структурой молекулы, содержащие в ряде случаев не только уроновые кислоты, но и нейтральные сахара. К их числу можно отнести ксиланы оболочек зерна пшеницы, кукурузы, сосны вида *Pinus taeda*, ели, льна, водорослей.

В составе гемицеллюлоз одного и того же вида сырья возможно присутствие ксиланов, отличающихся по строению звена макромолекулы. Их выделение зависит от степени очистки и глубины фракционирования полисахаридов [26]. В молекулах арабоглюкуроноксиланов глюкуроновая кислота непосредственно соединена с ксилозным звеном. Это было доказано после того, как оказалось, что глюкозидная связь, соединяющая уроновую кислоту с пентозой, отличается устойчивостью к гидролизу, и из гидролизатов ксилана соломы пшеницы была выделена альдобиноновая кислота (рис. 14).

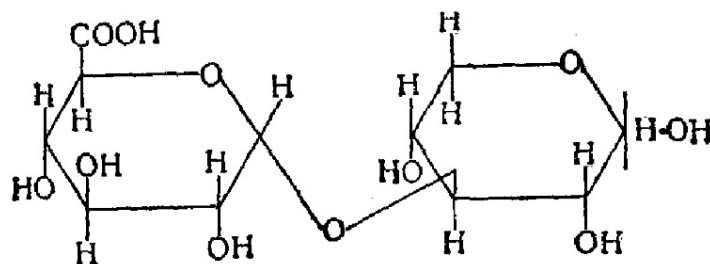


Рис. 14. Строение альдобиноновой кислоты

Остатки арабинозы в ксиланах соединены преимущественно с третьим углеродным атомом ксилопиранозного звена, что определилось в результате ферментативного гидролиза ксиланов. Ксилан, выделенный из пленок ячменя, построен из остатков ксилозы и арабинозы в соотношении 6:1 и небольшого количества (4 %) глюкуроновой кислоты. При мягком гидролизе от макромолекулы отщепляется 2-D-ксилопиранозидо-L-арабиноза, а после метилирования и гидролиза в гидролизате были найдены, наряду с другими углеводами, 3,5-диметил-L-арабиноза и 3-метил-2,2,3,4-триметилглюкуронозидо-D-ксилоза.

Ксиланы – это смешанные полисахариды разветвленного строения, главная цепь которых построена из остатков β -D-ксилопиранозы, соединенных 1 – 4 гликозидными связями (рис. 15).

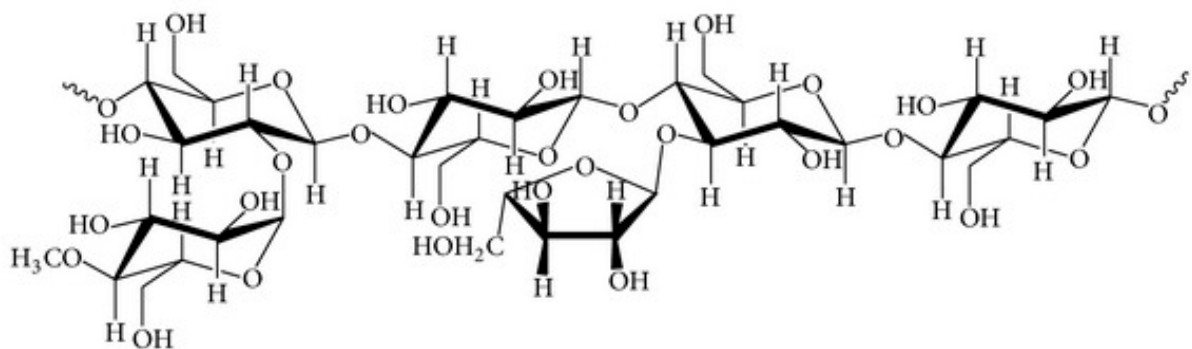


Рис. 15. Строение ксилана [28]

В древесине глюкуроноксилан в основном является компонентом лиственных пород (рис. 16), а арабиноглюкуроноксилан (рис. 17) и глюкуроноксилан – хвойных пород [27].

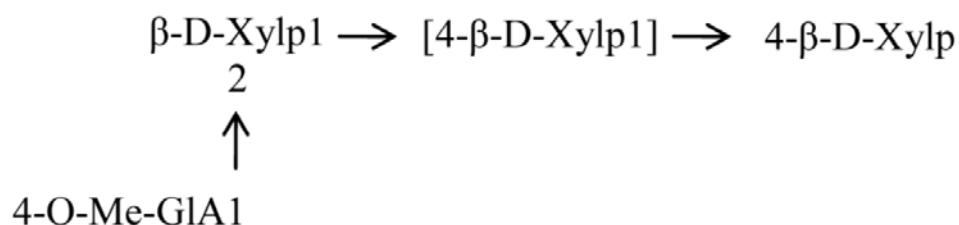


Рис. 16. Структурная формула глюкуроноксилана (лиственные породы)

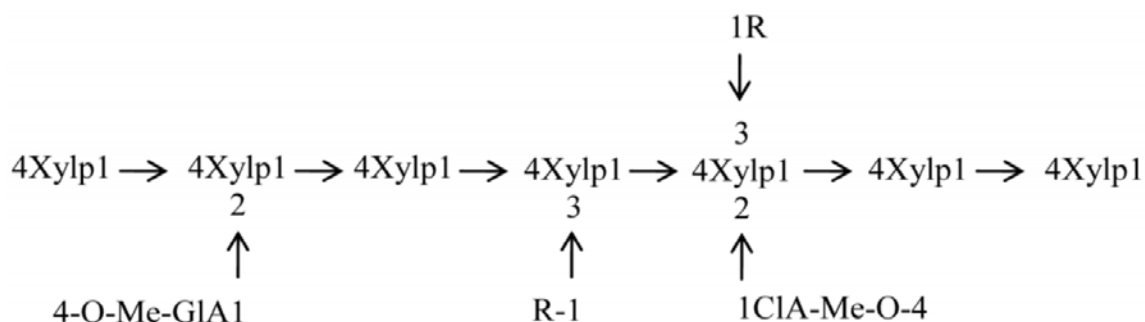


Рис. 17. Структурная формула арабиноглюкуроноксилана (хвойные породы)

Боковыми ответвлениями являются остатки D-глюкуроновой или 4-О-метил-D-глюкуроновой кислот, присоединенные к главной цепи α-гликозидными связями 1–2, а также звенья L-арабинофуранозы, присоединенные к главной цепи α-гликозидными связями 1–3.

В лиственных породах в среднем содержится одно звено глюкуроновой кислоты на 9–10 звеньев ксилозы. Ксиланы лиственных пород ацетилированы, массовая доля ацетильных групп (COCH₃) 12–19,5 % (примерно одна группа на 2 звена ксилозы), в основном находятся у C₂, меньше у C₃.

Ксиланы хвойных пород не ацетилованы, а глюкуроновые кислоты, как свободные, так и метилированные, присутствуют (одно звено на 3–5 звеньев ксилозы) [27].

О количестве ксиланов часто судят по содержанию пентозанов. В древесине березы определено пентозанов (без уроновых кислот) 22,9–24,6 %, в древесине осины – 16,3 %. Содержание уроновых кислот в древесине березы составляет 5,4 – 5,7 %, в древесине осины – около 8,0 %.

Очищенные ксиланы – белые аморфные вещества, легко растворимые в щелочах, реактиве Швейцера, растворимые в горячей воде, нерастворимые в спиртах, эфирах и других органических растворителях. Для растворов ксиланов характерна отрицательная величина удельного. При сушке медленно ксилан теряет влагу, превращаясь в плотную ороговевшую массу. В сравнении с целлюлозой для ксиланов характерна высокая гигроскопичность.

Исследование инфракрасных спектров поглощения ксилана показало преобладание поглощения в области 3400 см^{-1} , что характерно для малоустойчивого типа водородной связи. Доля гидроксильных групп ксилана, участвующих в образовании более прочных водородных связей, гораздо меньше, чем для целлюлозы. Рентгенограммы ксилана соломы показали малую упорядоченность его молекул и резкое отличие от целлюлозы. Ксилан, видимо, не кристаллизуется. Частично гидролизованный ксилан, потерявший арабофуранозные остатки, после нагревания с водой приобретает способность кристаллизации. Его степень полимеризации колеблется от 55 для ксилана соломы овса до 185 для соломы риса. Хорошо кристаллизуются и олигосахариды, полученные при более глубоком распаде ксиланов.

Степень полимеризации (СП) ксилана пшеничной соломы, найденная осмотическим методом в растворе формамида, равна 119, метилксилана в ацетоне 113. Для определения молекулярных весов вискозиметрическим методом предложена $K=5,0 \cdot 10^{-4}$. Молекулярный вес ксилана буковой древесины достигает 20000. Степень полимеризации ксиланов ячменной соломы и березовой древесины равна 150. Кислород воздуха в процессе выделения ксилана из растительной ткани вызывает его деструкцию. Так, например, СП ксилана ржаной соломы, выделенного обычным методом, была равна 97, а в отсутствие кислорода – 237. Это определяет необходимость выделения ксилана в атмосфере азота или другого инертного газа. Одна из наибольших величин СП (300) найдена для ксилана оболочек пшеницы. Ксилан пшеничной соломы, муки однороден и при фракционировании величина $\eta_{\text{уд}}/\text{с}$ сохраняет постоянное значение.

Для ксиланов характерны реакции образования *сложных и простых эфиров*. На присутствие в природном ксилане ацетильных группировок указывает образование уксусной кислоты при распаде холоцеллюлозы. При обработке ксилана уксусным ангидридом, хлористым ацетилем, смесью уксусного ангидрида и пиридина и другими ацетилирующими средствами образуется ацетилксилан разной степени замещения. Скорость ацетилирования ксилана в 10 раз больше скорости этерификации целлюлозы.

Уксусные эфиры ксилана, отличающиеся степенью замещения и полученные в различных условиях, по-разному растворяются в органических растворителях.

Широкое применение, прежде всего при исследовании строения молекул, получило метилирование ксиланов йодистым метилом и окисью серебра. Замещение всех гидроксильных групп этим путем затруднительно и сопровождается деструкцией макромолекулы. Количественное метилирование ксилана возможно при применении диметилсульфата в щелочном растворе. Замена раствора едкого натра на едкое кали ускоряет процесс. Метилированный ксилан гидролизуеться по месту глюкозидных связей последовательным воздействием хлористого водорода в метиловом спирте и водного раствора соляной кислоты, давая метилированные моносахариды с выходом до 90 %. При воздействии сероуглерода на щелочной раствор полисахарида образуются ксантогенаты ксилана.

Ксиланы *окисляются* в различных условиях. Исследована окислительная деструкция ксилана соломы под влиянием кислорода воздуха в щелочной среде и в растворе триэтилбензиламмония. Показано, что скорость окислительной деструкции ксилана в последнем случае меньше скорости окисления амилозы, целлюлозы и галактана, что связано с отсутствием в звене первичной гидроксильной группировки. Найденная энергия активации окислительной деструкции ксилана равна 8779 кал/моль.

При обработке ксилана периодатом натрия разрушаются связи между вторым и третьим атомами углерода моносахаридных остатков с образованием диальдегидов. Нагревание ксилана с азотной кислотой вызывает его гидролиз и окисление с образованием триоксиглутаровой и других кислот.

Ксилан легко *гидролизуеться*, превращаясь в конечном результате в простые сахара. При обработке ксилана разбавленными растворами кислот при 100° или более высокой температуре образуется ксилоза и другие монозы. Гидролиз ксилана пшеничной соломы в гомогенных и гетерогенных условиях показал, что скорость гидролиза ксилана в 3,75 больше скорости гидролиза целлюлозы, а энергия активации равна 26600 калорий [26].

3.2. Получение ксилана

Ксилан можно получить двумя путями: 1) удалением из растительной ткани максимально возможного количества лигнина, и дальнейшим извлечением ксилана раствором щелочи из образующей холоцеллюлозы, 2) извлечением гемицеллюлоз из сырья раствором щелочи с последующим осаждением из него ксилана.

Ксилан экстрагируется из гемицеллюлоз раствором NaOH с последующим осаждением горячим раствором этилового спирта либо растворами солей четвертичных аммониевых оснований. Для отделения ксиланов от других полисахаридов гемицеллюлоз используют осаждение щелочных экстрактов раствором гидроксида бария.

Фракционирование гемицеллюлоз холоцеллюлозы кукурузных стержней, стеблей пшеничной соломы, отрубей и овсяной лузги возможно путем их растворения в щелочах, медноаммиачном комплексе, диметилсульфоксиде.

Концентрация растворов щелочей, применяемых для экстракции, изменяется от 2 до 16 %. С увеличением концентрации щелочи выход гемицеллюлозы растет. Применение растворов щелочей различной

концентрации позволяет фракционировать гемицеллюлозы. Исследования, проводимые при двуступенчатой щелочной экстракции показали, что очень разбавленные щелочи (0,01–0,1 н) извлекают из сырья преимущественно лигнин, а более концентрированные – главным образом гемицеллюлозы.

Деструкция полисахаридов при щелочной экстракции не велика и их молекулярный вес практически не меняется даже при нагревании до 100 °С в течение трех часов.

Экстракт, наряду с ксиланом, содержит другие гемицеллюлозы и ряд примесей. Для очистки ксилана его осаждают либо путем нейтрализации раствора до определенной величины рН, составляющей, например, для ксилана из кукурузных стержней 3,7–4,2; либо спиртами, ацетоном, неорганическими солями (например, сульфатом аммония, хлоридом, сульфатом или ацетатом меди, реактивом Фелинга) или комплексом меди с этилендиамином.

Для осаждения из гемицеллюлоз полисахаридов, содержащих карбоксильные группировки, применены бромид ацетилтриметил аммония и раствор гидрата окиси бария [26].

3.3. Ферментативная переработка ксилана

Ксиланаза представляет собой комплекс ферментов, задействованных в деградации гетерогенного полисахарида – ксилана (рис. 18). Основными продуктами гидролиза ксиланов являются ксилотриоза, ксилотетраоза и ксилопентаоза, а также кислые олигосахариды, содержащие группы 4-О-метилглюкуроновой кислоты.

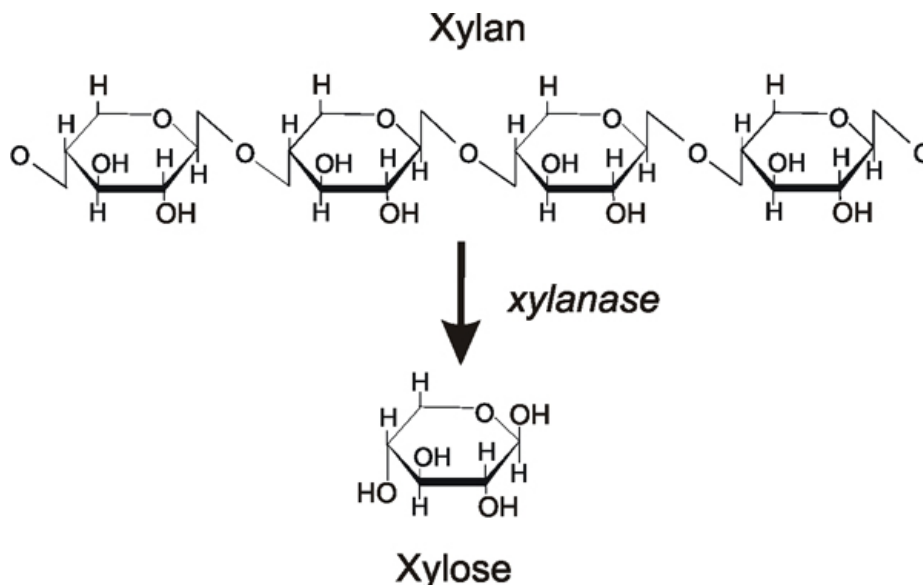


Рис. 18. Схема ферментативного гидролиза ксилана

В качестве эндополимераз выступают эндо-1,4-β-ксиланаза (ксиланаза) и ксилан-эндо-1,3-β-ксилозидаза (ксилозидаза), которые катализируют распад ксилана путем расщепления β-1,4-гликозидных связей до ксилоолигосахаридов. Основными экзополимеразами являются ксилан-1,4-β-ксилозидаза (β-ксилозидаза), ксилан-1,3-β-ксилозидаза. Боковые ответвления ксилана,

соединённые с главной цепью ксилана, отщепляются α -глюкоуранозидазой и α -арабинозидазой. Ацетильные подгруппы, связанные с гемицеллюлозами, удаляются эстеразами. Главную цепь полисахарида атакуют эндоксилазы в местах, где отсутствуют боковые звенья. Ксилобиазы атакуют олигосахариды с невосстанавливающего конца, образуя D-ксилозу. Многие β -ксилозидазы не активны по отношению к ксилану, они гидролизуют только растворимые ксилоолигосахариды, лучше всего гидролизуют ксилобиозу (рис. 19).

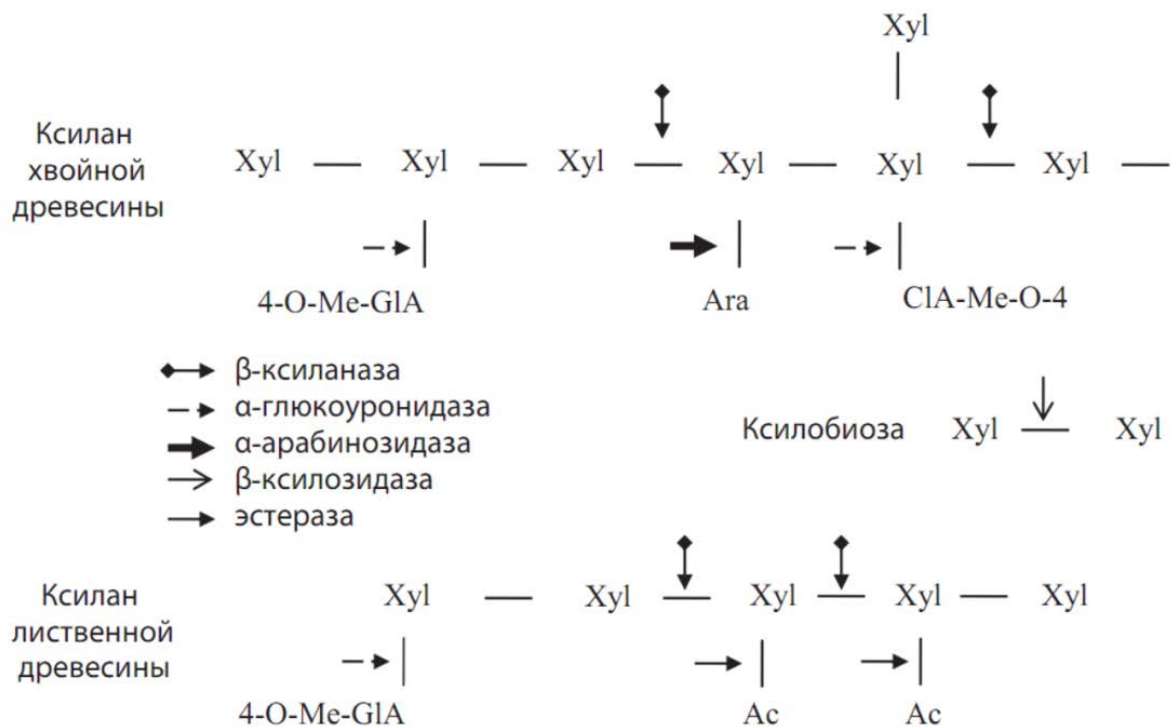


Рис. 19. Действие ксиланразрушающих ферментов на ксиланазы хвойной и лиственной древесины

Большинство ферментов, отщепляющих боковые группы, способны взаимодействовать только с олигомерами, образующимися при деполимеризации углеводного скелета гемицеллюлоз эндоферментами, например, ксиланазами и манназами. Только несколько ферментов этого типа может взаимодействовать с неизменёнными полимерами, однако и в этом случае такие ферменты предпочтительно разрушают олигомеры. Боковые группы урановых кислот, соединённые с основными цепями ксилана, отщепляются α -глюкоуранозидазой. α -L-арабинофуранозидаза активно удаляет остатки звеньев арабинозы из арабиноксилана, если действует совместно с эндоксилазой. Ацетильные группы, связанные с полисахаридами, удаляются ацетилэстеразами.

Источниками ксиланаз могут быть различные организмы, включая растения, животные и микроорганизмы. Перспективным источником внеклеточных ксиланаз являются спорообразующие бактерии рода *Bacillus* [29].

Важнейшей характеристикой ферментов является их активность по отношению к субстрату. Некоторые производители выражают активность в IU

(International Units) – международных единицах. Используют также единицы AXU (Alkaline Xylan Unit) – щелочные ксиланазные единицы. Все стандартные методы рассчитаны на какие-то определённые условия, прежде всего, это pH и температура среды.

Ксиланазы играют важную роль в ряде отраслей промышленности:

- отбелка сульфатной целлюлозы;
- производство комбикормов;
- хлебопечение;
- производство соков и вин;
- переработка отходов сельскохозяйственных и пищевых производств;
- биоконверсия гемицеллюлозного сырья с целью получения ксилита и

этанола.

Ферменты, используемые при отбелке целлюлозы, должны содержать минимальное количество побочных примесей, катализирующих деструкцию целлюлозы и отрицательно влияющих на её физико-химические свойства. Как правило, ферменты поставляются в виде концентрированных жидкостей, не содержащих живых микроорганизмов или в виде порошка [30].

4. ПЕРЕРАБОТКА ЛИПИДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Липидами (от греч. *lipos* – жир) называют сложную смесь органических соединений с близкими физико-химическими свойствами, которая содержится в растениях, животных и микроорганизмах. Липиды широко распространены в природе и вместе с белками и углеводами составляют основную массу органических веществ всех живых организмов, являясь обязательным компонентом каждой клетки [31]. Липиды не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях (бензине, диэтиловом эфире, хлороформе и др.). По распространению в живых организмах липиды являются третьим классом органических веществ, роль которых состоит в восполнении энергетических потерь и в качестве строительного материала при формировании компонентов клетки [32].

При производстве растительных масел и жиров, а также при промышленной переработке и хранении жировое сырье и продукты претерпевают разнообразные превращения. Все это существенно сказывается на их составе, а, следовательно, на пищевой и биологической ценности готовых пищевых продуктов. Помимо прочего этерифицированные вещества могут вызывать трудности технологического процесса в целлюлозно-бумажной, нефтедобывающей, кожевенной, текстильной и других отраслях промышленности.

При переработке липиды подвергаются гидролизу, окислительному и биохимическому прогорканию.

4.1. Классификация и строение липидов

По химическому строению липиды являются производными жирных кислот, спиртов, альдегидов, построенных при помощи сложноэфирной, простой эфирной, фосфоэфирной, гликозидной связей, а также амиды жирных кислот – производные длинноцепочечных аминов.

Основным компонентом жиров являются жирные кислоты: насыщенные и ненасыщенные. Насыщенные жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая и др.) используются организмом в целом как энергетический материал. Наибольшее количество насыщенных жирных кислот содержится в животных жирах. Избыток насыщенных жирных кислот в питании приводит к нарушению обмена жиров, повышению уровня холестерина в крови. Ненасыщенные жирные кислоты бывают мононенасыщенные и полиненасыщенные. Особое значение имеют полиненасыщенные жирные кислоты (линолевая, линоленовая и арахидоновая), которые входят в состав клеточных мембран и других структурных элементов тканей и выполняют в организме ряд важных функций, в том числе обеспечивают нормальный рост и обмен веществ, эластичность сосудов. Они служат предшественниками гормоноподобных веществ – простагландинов, предотвращают отложение холестерина в стенках кровеносных сосудов. Полиненасыщенные жирные кислоты содержатся, в

основном, в растительных жирах и не могут синтезироваться в организме, поэтому являются незаменимыми.

Липиды делят на две основные группы: простые и сложные липиды (рис. 20).

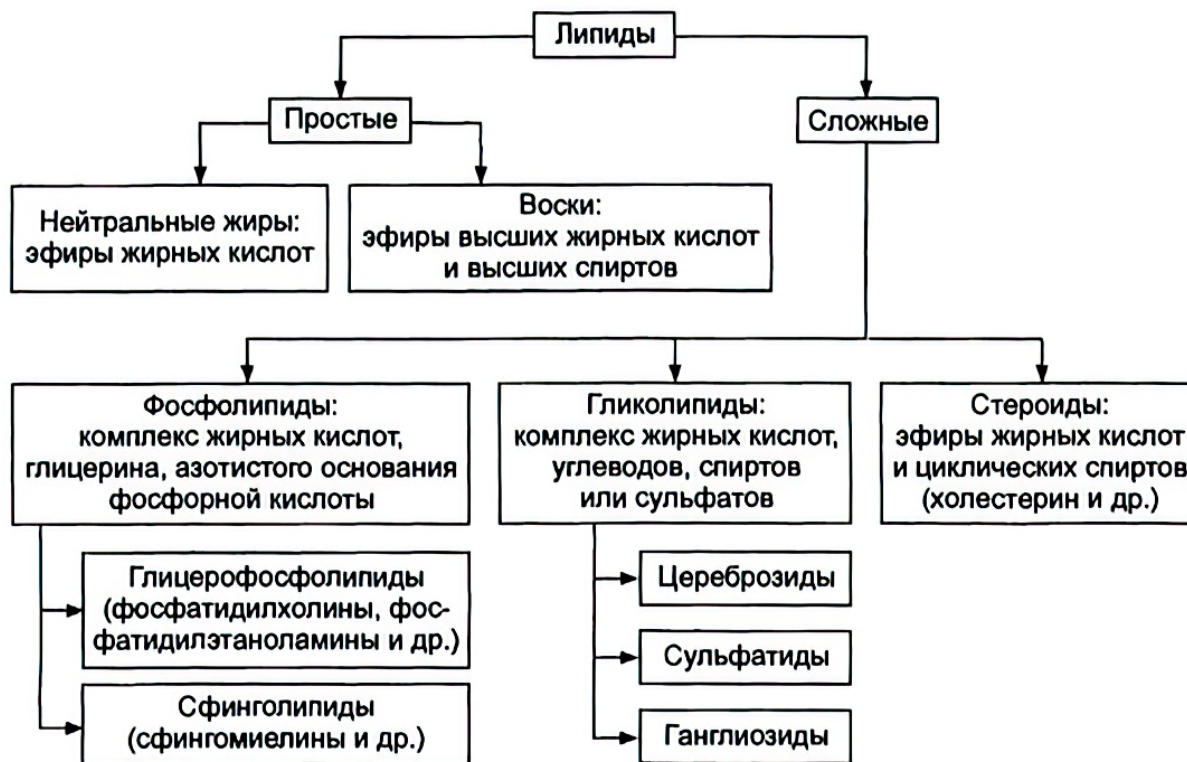


Рис. 20. Классификация липидов

К простым (нейтральным) липидам (не содержащим атомов азота, фосфора, серы) относят производные высших жирных кислот и спиртов, глицериды, воски, эфиры холестерина, гликопептиды и другие соединения.

Наиболее широко известными липидами являются О-ацильные производные глицерина: моноацилглицерины (моноглицериды), диацилглицерины (диглицериды) или триацилглицерины (триглицериды). Твердые при обычной температуре триглицериды называют жирами, жидкие – маслами.

Природные масла и жиры в основном состоят из триацилглицеринов и являются важнейшим классом резервных липидов у растений и большинства животных, что, впрочем, необязательно для морских организмов. Природные триацилглицерины обычно содержат остатки двух или трех различных жирных кислот. Число возможных типов соединений быстро возрастает с увеличением числа доступных ацильных групп, особенно учитывая возможность образования энантиомеров.

Восками иногда называют длинноцепочечные соединения, которые обладают свойством придавать поверхности, которую они покрывают, характерный блеск и водоотталкивающие свойства. Последнее важно для сохранения воды внутри организма и создания барьера между организмом и окружающей средой. В узко химическом смысле восками называют эфиры длинноцепочечных жирных кислот и длинноцепочечных спиртов (сложноэфирные воска).

Воска широко распространены в природе и входят в состав защитного покрытия листьев растений, имеются в коже фруктов, птичьих перьях, у насекомых, а иногда входят в состав внутренних резервных липидов, в частности, у морских организмов. Воска обычно являются сложными эфирами одноатомных длинноцепочечных спиртов и одноатомных длинноцепочечных кислот (общее число атомов углерода 30–60), диэфирами длинноцепочечных алкандиолов-1,2 (или -1,3) или производными гидроксикислот. Эти кислоты и спирты могут быть насыщенными или ненасыщенными, и часто содержат одну или несколько боковых цепей.

Воск карнаубы (восконосной пальмы) является типичным представителем растительных восков и содержит около 36 % сложных эфиров.

Кутины и суберины образуют защитные слои на листьях и других растительных тканях и являются в основном полимерами – производными гидроксикислот. Кутины образуются из C_{16} - и C_{18} -гидроксикислот, тогда как суберины являются производными C_{16} – C_{22} -моно- и полигидроксикислот и в качестве основного компонента содержат фенольные вещества.

Хотя большинство липидов являются производными глицерина, липиды из ряда источников, включая дрожжи, масла семян, яйца и печень, содержат в качестве минорных (а иногда и основных) компонентов ацилированные короткоцепочечные диолы – этан-, пропан- и бутандиолы. Эти диольные липиды являются аналогами глицеридов и фосфоглицеридов [33].

В большей части образцов экстрагированных липидов содержится некоторое количество стеринов (холестерин из животных источников, стигмастерин, β -ситостерин и эргостерин из растительных источников), а также их ацилпроизводные [33].

Молекулы *сложных (полярных) липидов* содержат в своём составе не только остатки высокомолекулярных карбоновых кислот, но и фосфорную или серную кислоты. Липиды, содержащие остатки сахаров, называют гликолипидами; липиды, содержащие остаток фосфорной кислоты, – фосфолипидами; липиды, содержащие сульфогруппу, – сульфополипидами [33].

Гликозилдиацилглицерины представляют собой 1,2-диацилглицерины с присоединенным по положению 3 гликозидной связью остатком моно-, ди- или трисахарида. Гликолипиды высших растений и водорослей, в частности гликолипиды, входящие в состав хлоропластов, содержат остатки галактозы, галактозилгалактозы или 6-сульфохинозиды и остатки высоконенасыщенных жирных кислот.

Фосфоглицериды являются производными глицерофосфата; они широко распространены в растительном и животном мире, в частности, входят в состав

биологических мембран, которые не только создают барьер, отделяющий клетки и субклеточные структуры от окружающей среды, но и участвуют в жизненно важных процессах. Эти соединения регулируют также транспорт метаболитов. Важнейшими фосфолипидами являются сложные эфиры фосфатидных кислот (фосфатидиловые эфиры). Подобно фосфатидилглицеринам они представляют собой фосфодиэфиры (моногидрофосфаты), однако спиртовым компонентом обычно является холин, этаноламин, серин или инозит [33].

4.2. Свойства и переработка липидов

В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группировки. Эта структурная особенность придает им сродство как к воде, так и к неводной фазе. Таким образом, липиды относятся к амфифильным веществам, что позволяет им осуществлять в организме свои функции на границе раздела фаз [32].

Природные ненасыщенные жирные кислоты, имеющие цисконфигурацию двойной связи, обладают большим запасом внутренней энергии и, следовательно, термодинамически менее стабильны по сравнению с транс-изомерами. Их цис-трансизомеризация легко проходит при нагревании, особенно в присутствии инициаторов радикальных реакций. В лабораторных условиях это превращение может быть осуществлено под действием оксидов азота, образующихся при разложении азотной кислоты при нагревании.

Жирные кислоты – слабые электролиты ($pK_a \approx 4,8$). Они в малой степени диссоциированы в водных растворах. При $pH < pK_a$ преобладает неионизированная форма; при $pH > pK_a$, т. е. в физиологических условиях, преобладает ионизированная форма $RCOO^-$. Соли высших жирных кислот, называемые мылами, в случае натриевых солей – твердые, калиевых – жидкие. Как соли слабых кислот и сильных оснований, мыла частично гидролизуются в воде, и их растворы имеют щелочную реакцию.

Высшие жирные кислоты проявляют химические свойства, характерные для карбоновых кислот вообще. В частности, они легко образуют соответствующие функциональные производные. Жирные кислоты с двойными связями проявляют свойства ненасыщенных соединений – присоединяют по двойной связи водород, галогеноводороды и другие реагенты.

Смеси жирных кислот, образующиеся при гидролизе липидов, после перевода их в метиловые эфиры анализируют методом газожидкостной хроматографии.

Гидролиз – первая стадия утилизации и метаболизма жиров.

Реакцию гидролиза осуществляют либо воздействием перегретого пара (в промышленности), либо при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или щелочей (омыление). В организме гидролиз происходит под действием ферментов липаз [32].

Липиды гидролизуются в кислой и щелочной среде. В результате гидролиза омыляемых ацилглицеринов образуются глицерин и кислоты,

входящие в состав глицерида [33]. Более избирательно протекает ферментативный гидролиз. Под действием липазы, присутствующей в организмах животных, высших растений и микроорганизмах, обычно отщепляются остатки кислот только от первичных гидроксигрупп с образованием 2-О-ацилглицерина, который может быть дезацилирован только после изомеризации в 1-О-ацилглицерин. Такая избирательность имеет существенное значение при переваривании потребляемого с пищей жира и используется при исследовании распределения ацильных групп в триацилглицеринах.

Ферментативный метод был применен для анализа триглицеридов; было показано, что ацильные группы, присоединенных к вторичной гидроксигруппе, заметно отличаются от групп, присоединенных к первичным гидроксигруппам. Таким методом невозможно различать ацильные группы при C_1 и C_3 .

В растительных жирах в положении 2 находится остаток ненасыщенной *Cis*-кислоты, а остатки насыщенных и длинноцепочечных ненасыщенных кислот (20:1, 22:1) находятся в положении 1 и (или) 3 и лишь изредка в положении 2.

При изучении состава животных жиров и рыбьего жира картина не столь ясна. В молекулах триацилглицеринов жира свиньи и дикого кабана в положении 2 находится, в основном, остаток пальмитиновой кислоты. В жире других животных в положении 2 находятся преимущественно остатки олеиновой или гексадеценовой кислоты, а в положениях 1 и 3 – остатки стеариновой кислоты. У триглицеридов рыбьего жира в положении 2 находятся остатки полиеновых (22:6, 20:5) и насыщенных (14:0, 16:0) кислот, а в положении 1(3) – остатки моноеновых кислот (в частности, 20:1 и 22:1) [33].

Сложноэфирная связь между глицерином и фосфорной кислотой более устойчива к гидролизу (особенно щелочному), чем связи остатков жирных кислот с глицерином, так что при мягком гидролизе фосфатидных кислот образуются жирные кислоты и смесь 3- и 2- (α - и β -) изомеров глицерофосфата. Остаток фосфатидной кислоты носит название фосфатидил.

Полный гидролиз фосфатидиловых эфиров легко осуществляется в кислой среде. В щелочных условиях быстро удаляются ацильные группы и образующийся, например, глицерофосфорилхолин медленно превращается в холин и смесь α - и β -глицерофосфорных кислот. Ферменты специфично гидролизуют большинство фосфоглицеридов, избирательно расщепляя одну из четырех сложноэфирных связей. Соединения, подвергнувшиеся однократному деацилированию с отщеплением только одного остатка жирной кислоты, называют лизофосфатидиловыми эфирами [33].

Фосфолипазы A_1 и A_2 вызывают удаление одной ацильной группы с образованием лизофосфатидилового эфира. Препарат фосфолипазы В содержит оба эти фермента. Под действием фосфолипазы С из фосфоглицерида образуется диацилглицерин и эфир фосфорной кислоты, а под действием фосфолипазы D – фосфатидная кислота и соответствующий спирт [33].

Важный промышленный процесс – каталитическое гидрирование (гидрогенизация) относительно дешевых ненасыщенных растительных масел. В этом случае водород насыщает двойные связи, и жидкие масла превращаются в

твердые жиры. Процесс протекает при температуре 160–200 °С, давлении 2–15 атм. в присутствии никелевых или платиновых катализаторов.

Искусственное масло (маргарин) представляет собой эмульсию гидрогенизированного растительного масла в молоке с добавками веществ (например, диацетила), придающих маргарину запах и вкус сливочного масла.

Окислительные процессы с участием липидов и их структурных компонентов достаточно разнообразны. В частности, окисление кислородом воздуха ненасыщенных триацилглицеринов при хранении (автоокисление), сопровождаемое гидролизом, является частью процесса, известного как прогоркание масла.

Первичными продуктами взаимодействия липидов с молекулярным кислородом, которые удается выделить, являются гидропероксиды, образующиеся за счет цепного свободнорадикального процесса.

Мыла – натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот. Находят широкое практическое применение. Натриевые соли являются основным компонентом твердого мыла, калиевые соли – жидкие мыла. Их моющее действие заключается в эмульгировании жиров и масел и суспендировании мельчайших твердых частичек грязи. Лучше всего удаляют загрязнения растворимые в воде мыла (обычно натриевые и калиевые соли высших жирных кислот), которые составляют основу туалетного, хозяйственного и технического мыла. Мыла применяются также для стабилизации эмульсий, синтетических латексов, пен, в качестве присадок, структурирующих добавок и т. п. [32].

4.3. Анализ липидов

При исследовании образца липида можно определить (качественно и количественно) природу жирных кислот (или спиртов, или альдегидов), содержащихся во всем исследуемом образце или в его отдельных фракциях. Кроме того, с помощью ферментов можно определить жирные кислоты, содержащиеся в каждом положении триглицерида или фосфоглицерида, и, наконец, путем сочетания хроматографического разделения с ферментативным деацилированием иногда можно идентифицировать индивидуальные соединения [33]. Анализ осложняется из-за большого числа возможных сочетаний компонентов, входящих в состав молекул липидов. При изучении жирнокислотного состава липидов получены интересные результаты. Показано, например, что жирные кислоты распределены не статистически: имеется определенная закономерность в присоединении тех или иных ацильных групп к каждой гидроксильной группе.

Длинноцепочечные кислоты, спирты или альдегиды, выделяемые из природных липидов, отличаются в основном длиной цепи и степенью ненасыщенности, однако смеси таких соединений могут содержать соединения с разветвленным углеродным скелетом, циклические остатки или дополнительные функциональные группы. После перевода в соответствующие производные такие смеси количественно анализируют методом газовой

хроматографии. В случае очень сложных смесей или если требуется более тонкий анализ, газожидкостную хроматографию проводят на нескольких фазах или в сочетании с другими методами разделения, например, с хроматографией в присутствии ионов серебра или распределительной хроматографией.

Методом ГЖХ жирные кислоты обычно исследуют в виде метиловых эфиров, спирты – в виде ацетатов, трифторацетатов или триметилсилильных эфиров; 1,2-диолы – в виде бис(триметилсилильных) эфиров, изопропилиденовых производных или н-бутилборонатов; 1,3-диолы – в виде н-бутилборонатов; альдегиды – в виде диметилацеталей или после превращения в спирты или кислоты; амины – в виде триметилсилильных производных или в виде альдегидов после окисления метаиодатом натрия.

Определение типов липидов в смеси и их количественное определение осуществляют в основном методами хроматографии. Фосфолипиды можно отделить от нейтральных липидов, используя их нерастворимость (особенно в солевой форме) в холодном ацетоне, содержащем небольшое количество хлорида магния. Нерастворимый остаток содержит фосфолипиды (95 %) и следовые количества нейтральных липидов.

Наиболее широко используемым методом является, однако, адсорбционная хроматография (колоночная или тонкослойная) на оксиде кремния или промытом кислотой флорисиле. Для количественной оценки используют гравиметрию или газожидкостную хроматографию входящих в состав анализируемого образца жирных кислот (после введения внутреннего стандарта); при анализе с помощью тонкослойной хроматографии применяют также денситометрию или флуориметрию. Нейтральные липиды элюируют с колонки хлороформом, гликолипиды – ацетоном, фосфолипиды – метанолом. Нейтральные липиды затем разделяют на второй колонке с оксидом кремния: углеводороды элюируют чистым гексаном; сложные эфиры холестерина – гексаном, содержащим 2 % эфира; триацилглицерины – гексаном с 5 % эфира; холестерин и диацилглицерины – гексаном с 15 % эфира; моноацилглицерины – чистым эфиром. Аналогичное разделение возможно методом тонкослойной хроматографии в системе гексан (70–90 %) – эфир (10–30 %), к которой обычно добавляют муравьиную или уксусную кислоту (1–2 %).

Сложные липиды разделяют на колонке, элюируя смесью хлороформа с возрастающими количествами метанола, или в тонком слое в таких системах растворителей, как хлороформ – метанол – вода (65:35:5 или 25:10:1), или в случае растительных липидов диизобутилкетон – уксусная кислота – вода (40:25:3,7). Смесью хлороформ – метанол кислые и нейтральные сложные липиды элюируются в следующем порядке (в пределах каждой группы липиды элюируются в постоянной последовательности, но области их перекрытия могут варьировать):

- *кислые липиды*: 1) кардиолипин; 2) фосфатидная кислота; 3) сульфат цереброзида; 4) фосфатидилглицерин; 5) фосфатидилсерин; 6) фосфатидилинозит; 7) ди- и трифосфоинозитиды;

- *нейтральные сложные липиды*: 1) церамид; 2) церамидмоногексозид и гликозилдиглицериды; 3) фосфатидилэтаноламин; 4) фосфатидилхолин,

лизофосфатидилэтаноламин и церамиддигексозиды; 5) сфингомиелин; 6) лизофосфатидилхолин.

Усовершенствование метода газовой хроматографии сделало возможным отделение более летучих липидов после превращения в соответствующие производные.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курченко, В. П. Технологические основы получения хитина и хитозана из насекомых / В. П. Курченко, С. В. Буга, Н. В. Петрашкевич [и др.] // Труды БГУ. – 2016. – №1. – С. 110 – 126.
2. Аллам Айман Юнес Фатхи. Разработка технологии получения хитозана из панциря креветки *Penaeus semisulcatus* и изучение возможности его использования в качестве пищевых покрытий и добавок [Текст]: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Аллам Айман Юнес Фатхи; [Место защиты: Воронеж. гос. ун-т инжен. технологий]. – Воронеж, 2018. – 20 с.
3. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение [Текст] /под ред. К. Г. Скрыбина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. – М.: Наука, 2002.– 368 с.
4. Majeti, N.V. Are view of chitin and chitosan applications / N. V Majeti.,R.Kumar // Reactive&Functional Polymers. – 2000. – Vol.46, N.1. – P.1–27.
5. Muzzarelli, R.A.A. The discovery of chitin// In:Chitosan in pharmacy and chemistry / Ed. R.A.A Muzzarelli, C. Muzzarelli // Atec. –Italy: 2002. – P. 1–8.
6. Строкова, Н. Г. Современные способы переработки хитинсодержащего сырья / Н. Г. Строкова, А. В. Подкорытова // Труды ВНИРО. – 2018. – Т. 170. – С. 124–152.
7. Domard, A. Some physicochemical and structural basis for applicability of chitin and chitosan / A. Domard // Proc. 2nd. Asia Pacific Symposium “Chitin and chitosan” / Ed. F. Stevens, M.S. Rao, S. Chandkrchang. Bangkok, Thailand: 1996. – P. 1–12.
8. Kumara, G. Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan / G. Kumara, J.F. Bristowa, P.J. Smith, G.F. Payne // Polymer. – 2000. – Vol.41. – N.6. – P.2157–2168.
9. Chatelet, C. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films / C. Chatelet., O. Damour, A. Domard // Biomaterials. – 2001. –Vol.22, N.3. – P. 261–268.
10. Франченко, Е. С., Тамова М. Ю. Получение и использование хитина и хитозана из ракообразных [Текст]/ Е. С. Франченко, М. Ю. Тамова. – Краснодар: КубГТУ, 2005.– 156 с.
11. Байдалининова, Л. С. Биотехнология морепродуктов [Текст] / Л. С. Байдалининова, А. С. Лысова, О. Я. Мезенова, Н. Т. Сергеева, Т. Н. Слуцкая, Г. Е. Степанцова. – М.: Мир, 2006.– 560 с.
12. Данилов, С. Н. Изучение хитина. I. Действие на хитин кислот и щелочей. / С. Н. Данилов, Е. А. Плиско // Журнал общей химии. – 1954. – Т.24. – С. 1761-1769.
13. Younes, I. Chitin and chitosan preparation from shrimp shell susing optimized enzymatic deproteinization / I. Younes, O. Ghorbel-Bellaaj, R. Nasri // Process Biochemistry. – Vol.7. – N.12. – P. 2032 – 2039.
14. Holanda, D. Recovery of components from shrimps (*Xiphopenaeuskroyeri*) processing waste by enzymatic hydrolysis / D. Holanda, F.M. Netto // Journal of Food Science. 2006. – №71. – P. 298 – 303.

15. Кубенко, Е. Г. Разработка технологии получения хитозана из гаммаруса азовского и его использование при производстве растительно-рыбных пищевых продуктов [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук / Е. Г. Кубенко. – Краснодар: ФГБОУ ВПО «КГТУ». 2014. – 143 с.
16. Takeshi, H. Enzymatic synthesis of an α – chitin- like substance via lysozyme mediate transglycosylation / H. Takeshi, S. Yoko // Carbohydr. Res, 2012. – №1.– P. 16–22.
17. Маслова, Г. В. Теоретические аспекты и технология получения хитина электрохимическим способом / Г. В. Маслова // Рыбпром. – 2010. – №2. – С. 17–22.
18. Андреев, Н. Р. Основы производства нативных крахмалов: (Науч. аспекты) / Н. Р. Андреев. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 282 с.
19. Кряжев, В. Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала / В. Н. Кряжев, В. В. Романов, В. А. Широков // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С. 5–12.
20. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] : учебник / В. И. Азаров, , А. В. Буров, А. В. Оболенская. – Изд. 2-е, испр. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 624 с.
21. Рязанова, О. А. Крахмал и крахмалопродукты / О. А. Рязанова // Пищевая промышленность. – 2014. – № 2. – С. 76–80.
22. Йиргенсонс, Б. Природные органические макромолекулы [Текст] / Б. Йиргенсонс; пер. с англ. Л. Н. Акимовой и М. С. Хлудовой; под ред. Г. Д. Вовченко. – М.: Мир, 1965. – 554 с.
23. Андреев, Н. Р. Производство крахмала и крахмалопродуктов для импортозамещения / Н. Р. Андреев, Д. Н. Лукин // Пищевая промышленность. – 2014. – № 12. – С. 34–36.
24. Славянский, А. А. Технология сахаристых продуктов: крахмал и крахмалопродукты [Текст] / А. А. Славянский. – М.: МГУТУ, 2012. – 230 с.
25. Лукин, Н. Д. Исследование действия амилолитических ферментов на нативный крахмал различных видов в гетерогенной среде / Н. Д. Лукин, З. М. Бородин, А. А. Папахин, О. В. Шаталова, А. В. Кривандин // Достижения науки и техники АПК. – 2013. – № 10. – С. 62-64.
26. Дудкин, М. С. Ксилан / М. С. Дудкин // Успехи химии. – 1962. – Т. 31. – Вып. 10. – С. 1179–1190.
27. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров [Текст] : учебное пособие. Ч. 2 / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 83 с.
28. Lee, H. V., Hamid, S. B. A., & Zain, S. K. (2014). Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. The Scientific World Journal. – 2014. – 1–20.
29. Каримова, Л. И., Скрининг микроорганизмов – продуцентов ксиланазных ферментов / Л. И. Каримова, Л. Я. Василова // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы XI Всероссийской научной интернет-конференции / ред. кол.: Р. А. Исмаков и др. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2017. – С. 124–125.

30. Новожилов, Н. В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст]: монография/ Н. В. Новожилов. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. –383 с.

31. Вострикова, Н. Л. Методические аспекты извлечения липидов и биологических матриц / Н. Л. Вострикова, О. А. Кузнецова, А. В. Куликовский // Теория и практика переработки мяса. – 2018; 3(2): 4–2.1

32. Грищенко, Т. Н. Липиды [Текст] : учебное пособие / Т. Н. Грищенко. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2009. – 86 с.

33. Бартона, Д., Оллис, У. Д. Общая органическая химия.Т.11. Липиды, углеводы, макромолекулы, биосинтез / пер. с англ.; под ред. Н. К. Кочеткова. – М.: Химия, 1986. – 736 с.

Учебное издание

**Демьянцева Елена Юрьевна
Смит Регина Анатольевна**

Теоретические основы переработки природных полимеров

Учебное пособие

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана

Дата подписания к использованию 28.03.2023 г. Рег. № 5097/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.