

УДК 633.2; 577.4

DOI: 10.15372/KhUR2019131

Механохимический гидролиз биополимеров в технологиях пищевой промышленности и кормопроизводства

И. О. ЛОМОВСКИЙ, О. И. ЛОМОВСКИЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: lomov@solid.nsc.ru*

Аннотация

Проведен обзор работ ИХТТМ СО РАН по механохимии биополимеров и ее использованию при переработке растительного сырья и приготовлении кормов. Рассмотрены основные особенности клеточного строения и состава растительного сырья, существенные для механохимической переработки. Показана возможность использования механохимического гидролиза для переработки биополимеров (полисахаридов, протеинов, полифенолов) с целью получения усвояемых низкомолекулярных соединений, в том числе при совместной механохимической обработке смесей порошков растительного сырья и твердых реагентов. Биологически активные механохимические препараты использованы в технологиях пищевой промышленности и в составе кормов для повышения продуктивности и оздоровления животных.

Ключевые слова: механохимия, растительное сырье, переработка, гидролиз биополимеров, биологическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Последние 25 лет Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН занимает ведущую позицию в исследовании механохимических реакций компонентов растительного сырья. Разрабатываемые механохимические технологии совмещают операции механической обработки растительного сырья с химическим превращением основных и минорных питательных компонентов и, в некоторых случаях, характеризуются высоким ресурсосбережением благодаря простоте осуществления, небольшой трудоемкости, малым энергозатратам и экологичности [1]. Теоретическое рассмотрение и экспериментальное исследование подобных процессов серьезно сдерживается сложностью состава и строения растительного сырья. Настоящая работа касается механохимического

гидролиза биополимеров углеводной, протеиновой и полифенольной природы, применяемых в технологиях пищевой промышленности и кормопроизводства.

Размеры большинства клеток растений изменяются от 30 до 100 мкм. Клетки различных органов растения существенно различаются, в том числе по содержанию биологически активных веществ (БАВ). Еще в большей степени варьируется содержание веществ в различных частях клеток растения. Выделим особенности строения, наиболее важные для механохимиков, занимающихся созданием пищевых продуктов и препаратов с высоким содержанием БАВ для пищевой промышленности и кормопроизводства.

Наиболее прочным элементом растительной клетки является клеточная стенка, состоящая

из целлюлозы и гемицеллюлозы. С возрастом в состав клеточных стенок растений включается наработанный клеткой лигнин, в результате композитный материал клеточных стенок приобретает повышенную механическую прочность.

Продукты жизнедеятельности и отложения конечных продуктов обмена веществ растения локализируются на внешней стороне клетки в виде клеточной стенки и внутри цитоплазмы в виде вакуолей с клеточным соком. Перечисленные части клетки разделены частично проницаемыми липидными мембранами, в связи с чем для экстракции растительного сырья используются преимущественно органические растворители. Желание избавиться от технологических, экологических проблем при использовании органических растворителей, их денатурирующего действия на некоторые БАВ является одной из движущих сил развития альтернативных механохимических методов экстракции и получения препаратов из растительного сырья. При механическом воздействии мембраны, состоящие из бимолекулярных липидных слоев, разрушаются и не создают препятствий транспорту веществ в водных растворах. Содержимое внутренних частей клетки перемещается с полимерами клеточной стенки и может вступать с ними во взаимодействие.

При интенсивных механических воздействиях большая часть минорных БАВ сложного строения денатурируется или разрушается. В ходе экспериментальных исследований обнаружено, что устойчивость БАВ в зависимости от интенсивности обработки носит пороговый характер [1]. Величина порога устойчивости зависит от дозы подведенной механической энергии, остающейся примерно постоянной для конкретных БАВ. С учетом этого фактора определяются условия механической обработки растительного сырья, обеспечивающие стабильность БАВ, и задаются «технологические ворота» механической обработки [1]. Стабильность БАВ в составе растительного сырья зависит также от основного состава матрицы из компонентов растительного сырья, в которой БАВ оказываются после механической обработки. Присутствие лигниновых компонентов снижает устойчивость некоторых БАВ при обработке, например флаваноида кверцетина. Способность увеличивать устойчивость адсорбированного кверцетина в процессе механического воздействия изменяется в ряду: гемицеллюлоза > аморфная целлюлоза > кристаллическая целлюлоза [2].

По-видимому, аналогичные эффекты имеют место при механохимической обработке смесей

препаратов ферментов и биополимеров. Определены условия механохимической обработки, прежде всего интенсивность механического воздействия и продолжительность процесса, при которых активность ферментов не уменьшается [3].

Низкомолекулярные БАВ – метаболиты растений – первоначально локализируются в клеточном соке, где в водном растворе с общей концентрацией компонентов ~10 мас. % присутствуют сахара, органические кислоты, низкомолекулярные полифенолы, разнообразные гликозиды, алкалоиды, витамины, пигменты, растворимые белки и ферменты. В клеточном соке растворены также неорганические соединения. Микроскопически в нативном и высушенном сырье наблюдаются и включения кристаллических или аморфных неорганических веществ. В некоторых случаях неорганические вещества, например аморфный диоксид кремния в шелухе риса, составляют до 20 мас. % сухой массы растения, образуют отдельную фазу, и их присутствие существенно сказывается на результатах механической обработки.

После сушки в условиях, предусмотренных различными стандартами и фармакопеями, в растительном сырье остается 6–12 мас. % воды. Сушка сырья до влажности <12 мас. % обычно требует специального оборудования и очень затратна.

Жидкое содержимое клеточного сока теряет примерно 75–85 % массы и распределяется тонким слоем на внутренней поверхности клеточной стенки. Толщина такого слоя составляет <10 мкм. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии образование кристаллов органического содержимого после высушивания не обнаруживается. По-видимому, органическое содержимое присутствует в виде аморфных твердых растворов или в нанокристаллической форме. Большая часть видов растительного сырья содержит ткани со средней степенью лигнификации, где содержание лигнина 10–20 % от сухой массы. Высушенные части растений становятся более твердыми, но хрупкими.

Данные электронной микроскопии показывают, что участки лигнифицированных и нелигнифицированных клеток в исходных тканях растений группируются. Ближе к поверхности растения, принимающего на себя внешние воздействия, концентрация лигнина повышается. Образующиеся при разрушении частицы с размерами до 50 мкм преимущественно представляют собой группы лигнифицированных или нелигнифицированных клеток. Последние сминаются и образуют слоистые частицы. Форма

клеток в лигнифицированных частицах до определенной интенсивности обработки сохраняется [4]. Увеличение времени или интенсивности обработки в условиях хрупкого разрушения при комнатной или пониженной температурах приводит к фрагментации клеточной стенки на частицы с размерами 2–3 мкм [5]. Исследования такого типа к настоящему времени проведены применительно к задаче получения порошковых топлив и биотехнологической переработки растительной биомассы и касаются преимущественно соломы злаковых культур [6].

Важным, но малоисследованным вопросом в механохимическом гидролизе биополимеров является влияние воды на протекание реакции. Данная проблема рассматривалась в исследованиях по механохимической переработке биополимеров в условиях сдвиговых механических воздействий в аппаратах экструдерного типа [7], однако опубликованных сведений мало. По-видимому, этот параметр является существенным в “ноу-хау” соответствующих технологий. Расчет показывает, что для уменьшения вдвое молекулярного веса полисахаридов, обычно присутствующих в растительном сырье, достаточно до 10 мас. % воды. Для большинства видов высушенного растительного сырья это условие выполняется. Смеси порошкового сырья с большим содержанием воды уже являются жидкими. Механическое воздействие при этом не локализовано на границе контакта твердых частиц, а передается по водной фазе. В таких условиях меняется механизм реакций, обычно они протекают в результате “квазиавтоклавных” или кавитационных процессов [8].

В случае основных компонентов растительного сырья (углеводов, протеинов, полифенолов) используются механохимические реакции кислотного и основного, окислительного и восстановительного, ферментативного гидролиза с образованием растворимых усвояемых мономеров или олигомеров. Все эти реакции гетерофазные, скорость их протекания в первую очередь зависит от размера и площади поверхности частиц сырья. Механическая обработка соломы пшеницы в аппаратах, используемых для активации сырья, обеспечивает уменьшение размера частиц до 20 мкм и увеличение удельной площади поверхности до 3.4 м²/г [9]. Предварительная обработка сырья перед измельчением некоторыми реагентами, например кислотами, приводит к повышению эффективности измельчения сырья. При одинаковых энергетических затратах на измельчение размер образующихся частиц уменьшается [10].

Уменьшение размера частиц повышает и скорость гетерогенных реакций растительного сырья в газовой фазе. В частности, механохимически полученные частицы растительного сырья могут использоваться в качестве твердого дисперсного топлива при сжигании в факеле вихревых тепловых установок [11]. Существенным фактором, изменяющим реакционную способность частиц, является повышение дефектности основного кристаллического компонента сырья – целлюлозы [12].

Для проведения механохимических процессов в смесях твердых порошков применяются мельницы различного типа со свободным или стесненным ударом [12]. Поскольку многие компоненты растительного сырья денатурируют или разлагаются при интенсивном механическом воздействии, разработаны специальные мельницы ролликового типа с ограниченной интенсивностью импульсного воздействия [13].

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ УСВАИВАЕМОЙ ЧАСТИ УГЛЕВОДНОГО СЫРЬЯ

Экономически эффективная и экологически безопасная технология получения глюкозы из целлюлозы растений могла бы существенно снизить дефицит продовольствия в мире или, по крайней мере, сократить объем пищевого сырья, используемый на технические цели. Переработка растительного сырья, содержащего усвояемые человеком углеводы, составляет основу пищевой промышленности и кормопроизводства. Механохимическая обработка углеводов используется при необходимости переработки плохо усваиваемого сырья или с целью повышения эффективности процесса. Например, механохимическое превращение крахмалистых полисахаридов зерна злаковых культур в глюкозные сиропы осуществляется в жидкой фазе на роторных установках. При этом эффективность гидролиза повышается при добавлении в обрабатываемую смесь глюконаз [14].

Интерес к получению из непищевого растительного сырья растворов глюкозы и биоэтанола возникает каждый раз, когда стоимость нефти превышает 100 долл. США за баррель. Производство этанола из пищевого сырья с повышенным содержанием крахмала в 1.5 раза более экономически выгодно, чем из непищевого сырья, поскольку ферментов затрачивается меньше примерно в 100 раз, поэтому в широких масштабах реализовано только производство топливного этанола из сахарного тростника.

Непищевое лигноцеллюлозное растительное сырье обладает сложным составом и строением. Полисахариды, входящие в состав клеточной стенки, могут быть разделены на два основных класса с разным строением и физико-химическими характеристиками: гомополисахарид (целлюлоза) и гетерополисахариды (гемицеллюлозы и пектины). Кроме того, основными компонентами клеточной стенки являются лигнин и многочисленные минорные компоненты, содержание которых варьируется в зависимости от надмолекулярной структуры. Свойства целлюлозы, полученной из различных источников, различны и определяются степенью полимеризации, степенью упорядоченности (степенью кристалличности). Для травянистых растений степень полимеризации обычно не превышает 1500 [15].

Целлюлоза содержит упорядоченные (кристаллические) и разупорядоченные (аморфные) области, степень кристалличности составляет 40–60 %. При механической обработке целлюлозы происходит разупорядочение и аморфизация кристаллических участков, разрыв межмолекулярных водородных связей, разрыв цепей по гликозидным связям, изменение молекулярно-массового распределения. Все эти изменения приводят к модификации химических свойств целлюлозы. Аморфизация способствует увеличению доступности образцов для различных реагентов и повышению реакционной способности полимеров в гетерогенных реакциях [16].

Кислотный гидролиз древесины использовался в XX веке. В СССР работали десятки заводов, целлюлоза на которых перерабатывалась в так называемый гидролизный спирт. Кислотный гидролиз целлюлозы сопровождается образованием ядовитых побочных веществ, поэтому в пищевой промышленности и в кормопроизводстве он практически не используется.

Ферментативный гидролиз целлюлозного сырья, прежде всего соломы и шелухи злаковых культур, других лигноцеллюлозных сельскохозяйственных отходов, оказывается затрудненным при содержании в сырье более 12 мас. % лигнинов или неорганического компонента (диоксида кремния). Лигнин и аморфный диоксид кремния активно реагируют с ферментами белковой природы и выводят ферменты из взаимодействия.

Механическая обработка в значительной мере устраняет проблемы, связанные с присутствием лигнина. Однако в ходе ферментативного гидролиза диффузии компонентов в реагирующей жидкофазной системе препятствует

формирование на частицах твердого субстрата гелеобразного слоя из промежуточных олигосахаридных продуктов. В современных технологиях для решения этого вопроса также используется повторная механическая обработка смеси “реагирующие компоненты – вода”. Достигнут близкий к 95 % выход глюкозы при 4–5 обработках в роторных устройствах [17].

Микро- и макрофибриллы целлюлозы погружены в пластичный гель, представляющий собой сложную смесь полимеров с преобладанием полисахаридов различной молекулярной массы – гемицеллюлоз и пектиновых веществ. Полисахариды гемицеллюлозы кристаллической структуры не имеют, их аморфная структура сохраняется и после сушки растительного сырья.

Предварительная механическая обработка нарушает упорядоченную волокнистую структуру и снижает степень полимеризации целлюлозы и гемицеллюлозы. В результате такой обработки образуется композит с нарушенной первичной организацией макроструктурных элементов и повышенной реакционной способностью в процессе гетерогенного ферментативного гидролиза.

Наличие аморфных участков повышает активность целлюлозы в реакциях, например, кислотного, основного или ферментативного гидролиза. Механическая активация является одним из самых эффективных способов повышения реакционной способности растительного сырья и его компонентов среди химических, физико-химических и биологических методов предварительной обработки, используемых в пищевой промышленности и кормопроизводстве.

Гидролиз аморфных участков целлюлозы происходит в 3–30 раз быстрее, чем кристаллических. Отмечается корреляция между повышением реакционной способности лигноцеллюлозного материала и снижением степени кристалличности в процессе предварительной обработки [18]. Предварительная обработка также может приводить к обратному эффекту. Под действием воды происходит частичное упорядочение аморфных участков целлюлозы [19].

На начальную скорость и выход реакции ферментативного гидролиза частиц растительного сырья влияют доступная площадь для сорбции ферментов, степень кристалличности участков целлюлозы и степень общей разупорядоченности супрамолекулярной структуры лигноцеллюлозного материала. Аморфизация кристаллитов целлюлозы происходит пропорционально продолжительности и интенсивности

механического воздействия в течение первых 10 мин активации. При механической активации в планетарных и роликовых мельницах средний размер частиц соломы уменьшается с 236 до 21 и 38 мкм, а удельная площадь поверхности увеличивается с 2.2 до 3.4 и 2.7 м²/г соответственно. Солома пшеницы измельчается легче, чем чистая микрокристаллическая целлюлоза [20].

Одновременно с измельчением целлюлозы и целлюлозосодержащего растительного сырья наблюдается аморфизация целлюлозы. Уменьшение размера кристаллитов и увеличение доли аморфной фазы целлюлозы (снижение степени кристалличности) с увеличением времени активации подтверждается уширением рефлексов на дифрактограммах образцов механически обработанного сырья. Средний размер кристаллитов уменьшается с 2.7 до 1.3 нм [21].

В случае трудноперерабатываемого растительного сырья с повышенным по сравнению с соломой пшеницы содержанием лигнинов (тростник) и диоксида кремния (шелуха риса) эффект от применения совместной механической обработки порошков сырья и фермента (целлюлазы) на выход сахаров при последующем гидролизе более выражен. При оптимальных условиях проведения механической активации (10 °С) биомассы тростника выход продуктов последующего ферментативного гидролиза возрастает в 1.5 раза [22]. В случае переработки шелухи риса оптимальные технологические режимы механической активации обеспечивают повышение выхода углеводов при гидролизе в 7 раз [22, 23].

Таким образом, в столь различных трудноперерабатываемых системах, как биомасса тростника с повышенным содержанием лигнина, рисовая лузга с высоким содержанием аморфного кремнезема, торф с высоким содержанием гуминовых веществ, применение предварительной механической обработки порошков растительного сырья и фермента обеспечивает существенное повышение выхода растворимых сахаридов в последующем процессе ферментативного гидролиза. В обзоре [1] выдвинута гипотеза, объясняющая наблюдаемые эффекты. Предполагается, что механическая обработка приводит к механическому распределению молекул фермента по массе растительного сырья. Транспортные пути фермента к субстрату существенно сокращаются по сравнению с обработкой субстрата раствором фермента.

Важным вопросом в таком случае становится сохранность активности фермента в ходе ме-

ханической обработки смесей порошков фермента и растительного субстрата. Известно, что активность ферментов уменьшается при нарушении даже третичной структуры молекулы, что и реализуется при механическом воздействии на молекулы фермента-белка. В экспериментах с участием целлюлозного субстрата показано, что устойчивость целлюлазы и других БАВ может сохраняться, а в некоторых случаях заметно увеличиваться в результате механической обработки смеси порошков [24]. Обнаружено повышение устойчивости к механическому воздействию целлюлаз, адсорбированных на поверхности частиц растительного сырья [25].

Основной прогнозируемой областью практического использования механоферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья является производство биоэтанола из соломы пшеницы [26–29] и кукурузы [16].

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕУСВАИВАЕМОЙ ЧАСТИ УГЛЕВОДНОГО СЫРЬЯ

В растениях обнаружены многочисленные полисахариды, которые организмом человека практически не усваиваются. Полимеры оказываются биологически недоступными, потому что глюкозные звенья в цепи соединяются связями (1 → 3), как в случае бета-глюкоанов, или сами звенья представляют собой “несъедобные” изомеры глюкозы, как в случае маннаносахаридов. Такие углеводы не участвуют в снабжении организмов животных и человека энергией, но играют существенную роль в других физиологических процессах, например в закреплении микроорганизмов в кишечнике.

Основным источником несъедобных углеводов являются гемицеллюлозы, которые различаются не только составом основной цепи, но и степенью полимеризации и разветвленности цепи, растворимостью и другими физико-химическими свойствами. Содержание гемицеллюлоз в клеточной стенке растений может достигать 40 мас. % [30].

Посредством водородных связей гемицеллюлозы и целлюлозы образуют структурную матрицу, которая далее в результате сложноэфирных и ковалентных взаимодействий связывается с лигнином, формируя лигноцеллюлозный комплекс. В состав гемицеллюлоз входит очень широкий круг полисахаридов: арабаны, ксиланы, глюканы, ксилоглюканы, маннаны, арабиногалактаны, глюкоманнаны, галактоглюкоманна-

ны, полиуроновые кислоты. Гемиллюлозы травянистых растений представлены пентозанами, гексозанами (например, ксилозой, арабинозой, глюкозой, галактозой) и уроновыми кислотами. Полисахариды гемиллюлоз отдельных видов растений различаются по составу элементарных звеньев основной и боковых цепей, строением, степенью разветвления [30].

Растворение гемиллюлоз в щелочных растворах широко исследовалось, поскольку в бумажной промышленности полнота отделения целлюлозы от гемиллюлоз определяет качество бумаги. Механохимическая обработка гемиллюлоз исходного растительного сырья приводит к изменению состава выделяющихся полисахаридов. Как правило, при этом образуются полимеры с меньшим молекулярным весом. Увеличивается содержание более растворимых полисахаридов [20]. К сожалению, большое количество полисахаридов, попадающее в так называемый “целок” вместе с полифенолами, в настоящее время не отделяется и не утилизируется. Полифенольные лигнины остаются основным загрязнителем природы в странах – производителях бумаги. Известные химические и биологические методы утилизации могут перерабатывать только незначительные количества этого отхода. С другой стороны, лигнины являются генетическим предшественником гуминовых кислот, которые определяют плодородие почвы [31].

Наиболее масштабным источником бета-глюканов являются зерновые культуры, хорошо произрастающие в России, – овес, ячмень, рожь. Бета-глюкан обнаружен в клеточных стенках эндосперма и в верхнем слое зерен овса и ячменя. Овес содержит 1.8–7.9 мас. % бета-глюкана.

Известным источником бета-глюканов являются стенки клеток хлебопекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Другими источниками служат некоторые виды грибов. Содержание бета-глюкана в дереворазрушающих грибах достигает 10–30 мас. %.

Практически во всех исследованных случаях бета-глюканы и маннаносахариды нетоксичны или малотоксичны. В настоящее время считается, что в основе биологической активности бета-глюканов лежат прежде всего их иммуностимулирующие свойства [32].

Разработана новая механоферментативная технология получения препаратов бета-глюканов и маннаноолигосахаридов из растительного сырья (зерна и мучки овса) и биомассы дрожжей. Для получения препаратов вместо техно-

логий с участием жидких фаз использована механическая обработка смеси порошков сырья и ферментов [33]. Показано, что в результате проведения процесса в твердой фазе можно значительно увеличить выходы бета-глюканов и маннаноолигосахаридов при производстве препаратов. Технология получения маннаноолигосахаридов из клеточных стенок дрожжей также основана на механохимическом разрушении клеточных стенок и повышении доступности входящих в них маннаноолигосахаридов [34].

Особую роль маннаноолигосахариды играют как заменители кормовых антибиотиков. Показано, что соединения такого типа блокируют закрепление болезнетворных микробов в желудочно-кишечном тракте высших животных и препятствуют развитию заболеваний. Выпуск маннаноолигосахаридных препаратов для кормопроизводства в птицеводстве и животноводстве по механохимической технологии [35, 36] освоен на ПО “Сиббиофарм” (г. Бердск). По сравнению с антибиотиками такие соединения не являются цитотоксиками, а работают на уровне закрепления бактерий в желудочно-кишечном тракте, поэтому результаты их применения существенно отличаются от показателей использования обычных кормовых антибиотиков для птицы и телят [37, 38].

Бета-глюкан как влагоудерживающий агент регулирует активность воды в пищевых продуктах и предохраняет их от высыхания и нежелательных изменений структуры и текстуры (чаще всего черствения). Благодаря своей гигроскопичности влагоудерживающий агент связывает имеющуюся в свежеприготовленном продукте воду и тем самым предотвращает или существенно замедляет ее испарение в атмосферу. Вследствие этого сохраняется консистенция исходного продукта (например, бисквита, желированных изделий) и продлевается свежесть [39]. Влагоудерживающие агенты используются также для связывания нежелательной воды, оставшейся в продукте после завершения производственных процессов [40]. В высококонцентрированных сиропах добавка бета-глюканов повышает растворимость сахарозы, замедляя процесс ее кристаллизации. Это позволяет сохранить консистенцию сахарных кондитерских изделий, помадных конфет до окончания срока годности [41].

Разработан способ получения напитков из ряда фруктов и овощей (томатов, яблок, плодов цитрусовых, дыни, бананов, киви, авокадо, манго, моркови, тыквы), устойчивых при дли-

тельном хранении и обладающих приятным вкусом и ароматом. Такие напитки содержат глюкозы, образующиеся при ферментативном гидролизе семян злаковых или других культур (овса, пшеницы, ячменя, кукурузы, риса, ржи) [42].

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОТЕИНОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Растительные протеины в больших количествах находятся в зерне, в семядолях, защищенных семенной оболочкой из воскоподобного вещества кутина. Содержание белка в зерне бобовых составляет 20–40 мас. %. При пищевой переработке зерна защитная семенная оболочка удаляется.

Протеины – один из основных компонентов пищи и кормов. По сравнению с химией сахаридов исследования в области химии белков представлены в несравненно большей степени и концентрируются на вопросах генетики и биологической химии. Место механохимии в пищевой химии – создание продуктов здорового питания. Заболевания желудочно-кишечного тракта, пищевая непереносимость и аллергические реакции связаны с потреблением некачественного белкового сырья. Способы понизить молекулярную массу белков, создать из растительного сырья продукты, содержащие относительно низкомолекулярные белки – пептиды и простые аминокислоты, представляют интерес для спортивного питания и стартовых кормов. Имеющаяся альтернатива – проращивание зерна для увеличения количества биодоступных веществ – требует больших затрат времени, поэтому в некоторых случаях ферментативное воздействие на зернобобовые продукты сельского хозяйства оказывается экономически оправданным.

Применение механоферментативного подхода к обработке протеинсодержащего сырья с использованием протеаз также оказалось успешным [43]. Обработка муки гороха в смеси с протеазами позволяет довести содержание водорастворимых протеинов в порошковом продукте до 70 мас. % [44]. В результате гидролиза образуется большое количество растворимых протеинов с молекулярными массами менее 50 кДа, что делает такие порошковые компоненты подходящими для стартовых кормов. В экстрактах продуктов механохимической переработки увеличиваются количества свободных аминных групп, а также свободных аминокислот [45].

Аналогичные подходы применимы и к переработке других зернобобовых [46]. Перспектив-

ным может оказаться использование механохимических подходов при переработке зеленой массы протеинсодержащих растений – клевера, люцерны, эспарцета, амаранта, галеги, особенно содержащих дефицитные аминокислоты.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНОЙ ЧАСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Полимерные полифенолы занимают особое место среди биополимеров. Они накапливаются в природной среде сотнями миллионов тонн, образуя месторождения бурого угля и торфа. Полифенольные вещества – гуминовые кислоты – обладают уникальными способностями адсорбироваться на поверхности минеральных частиц и удерживать в верхнем слое почвы питательные вещества для растений, что определяет плодородие почвы. Лигнин клеточных стенок в условиях окисления кислородом воздуха превращается в гуминовые кислоты.

Лигнин придает механическую прочность клеточным стенкам, участвует в транспортировке воды и питательных веществ. Он не усваивается организмами человека и животных и представляет ценность прежде всего как пищевой адсорбент. С точки зрения химической пищевой технологии лигнин выступает ингибитором в большинстве химических превращений, например сорбирует на своей поверхности ферменты при ферментативном гидролизе.

Лигнин – высокомолекулярный ароматический гетерополимер, состоящий в основном из фенилпропановых структурных мономеров: гваяцилпропановых, синрингилпропановых, *n*-фенилпропановых. Лигнин травянистых и злаковых растений содержит все виды фенилпропановых единиц. Содержание лигнина в растениях зависит от вида сырья, периода роста и т. д., например для травянистых растений оно изменяется в широком интервале – 5–40 мас. % [15]. Исследование лигнина затруднено рядом причин: сложностью строения его макромолекул (многообразие связей и функциональных групп), наличием различных типов связей с другими компонентами клеточной стенки, легкостью окисления при выделении в индивидуальном виде. В зависимости от способа выделения из растительного сырья и способа измерения молекулярные массы лигнина колеблются в диапазоне 1–10 кДа, что примерно соответствует степени полимеризации 5–60 мономерных единиц.

Высокомолекулярные аморфные полимеры, в частности лигнин, при различных температурах претерпевают динамические фазовые переходы. В стеклообразном состоянии колебательные движения атомов происходят вблизи положения равновесия, следовательно движение цепей полимеров практически отсутствует. При переходе в высокоэластичное состояние звенья претерпевают вращательные колебания, цепь полимера может изгибаться. Полимер переходит из высокоэластичного в вязкотекучее состояние, когда макромолекулы приобретают способность двигаться как единое целое.

При механотермической обработке соломы обнаружен эффект разделения фаз лигнина и полисахаридов в пределах клеточной стенки [47]. Возможно, подобные процессы будут использованы для создания технологий разделения фаз полисахаридов и лигнина “сухим” способом, без растворения лигнина.

Механохимическая деполимеризация лигнина древесины широко используется в бумажной промышленности. В ходе щелочного растворения и последующего осаждения образуются огромные количества отходов, утилизация которых в промышленных масштабах не проводится.

В естественных условиях лигнины растений превращаются в гуминовые вещества – основной компонент торфов. Это высокомолекулярные гетерополимерные соединения, содержащие участки полифенольных гуминовых кислот, участки полисахаридов, небольшие количества протеинов и углеводов. Гуминовые вещества нерастворимы в воде. Для использования их биологической активности нужно разрушить структуру соединений, повысить содержание в полифенолах гидрофильных гидроксильных и кислотных групп, перевести кислоты в растворимую солевую форму. Для достижения этих целей используется механохимическое взаимодействие торфов и гуминовых веществ со щелочами и ферментами [48].

В результате механохимической обработки полисахариды торфа изменяются, уменьшается их молекулярная масса, повышается количество гидроксильных групп. Состав водорастворимых полисахаридов представлен сахарами: глюкозой, галактозой, рамнозой, ксилозой, арабинозой и фруктозой [49]. Механохимическая обработка торфов в окислительных условиях, например в присутствии персульфатов, приводит не только к повышению количества кислородсодержащих функциональных групп в два раза, но и к снижению степени их ароматичности [50].

Для механохимических продуктов из сфагнового торфа наблюдается максимально высокая антиоксидантная активность, связанная с повышенной концентрацией фенольных гидроксильных групп [51].

Механохимическая активация торфов обеспечивает повышение выхода гуминовых кислот при экстракции. Изменение состава функциональных групп в гуминовых кислотах изменяет свойства этих кислот и усиливает ионообменные свойства продуктов [52, 53]. Механическая активация и повышение количества кислотных функциональных групп улучшают адсорбционные свойства гуминовых кислот и гуминсодержащих материалов. Снижение молекулярной массы гуминовых кислот происходит путем разрыва связей в периферической части макромолекул. Размер получаемых механохимическим способом молекул гуминовых кислот составляет 18 нм [54].

Хелатирующую (комплексообразующую) способность механохимически полученных гуминовых кислот связывают с образованием находящихся рядом на ароматическом кольце пар “феноксил – феноксил” и “феноксил – карбоксил”, связывающих ионы тяжелых металлов [55]. Хелатирующую способность полифенолов можно использовать для создания легко усваиваемых комплексов микронутриентов, например кремния [56], и создания новых профилактических противовирусных препаратов [57].

Антиоксидантные свойства препаратов гуминовых кислот, полученных механохимически, определяются наличием гидроксильных и карбоксильных групп, содержание которых увеличивается с 6.9 до 9.5 и с 2.5 до 6.0 моль/г соответственно. Модификация гуминовых кислот с помощью твердофазных реакций с пероксидными веществами [58] показывает возможность получения гуминовых кислот с составом, выходящим за рамки состава природных кислот по параметру О/С. Повышение количества кислородсодержащих функциональных групп – перспективное направление получения новых гуминовых веществ с улучшенными свойствами.

В кормовых целях используется щелочная деполимеризация торфов, в результате которой полифенольный компонент торфа выделяется и используется в виде препаратов гуминовых кислот. Традиционные области использования гуминовых препаратов – восстановление почвы и повышение продуктивности сельскохозяйственных культур – расширяются за счет применения в качестве ростостимулирующего препарата при выращивании скота, в частности бычков [59].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целлюлоза растительных отходов, прежде всего соломы злаковых культур, с помощью механической обработки порошков сырья и ферментов (целлюлаз) в водных растворах превращается примерно на 25 %. Последующая механическая обработка продукта гидролиза в жидкой фазе в аппаратах роторного типа обеспечивает дальнейшее превращение целлюлозы в глюкозу. Эффективность использования полученной глюкозы в производстве биоэтанола в качестве альтернативного топлива и возможность использования таких процессов в промышленности определяется текущей рыночной стоимостью углеводов. Развиваемые способы разделения растительного сырья на целлюлозу и гемицеллюлозу открывают перспективу получения целлюлозы для биотехнологических производств и порошкового лигнинового топлива для сжигания в факельных устройствах вихревого типа.

Механохимический гидролиз неусваиваемых полимеров, входящих в состав клеток некоторых видов растительного сырья, перспективен для применения в пищевой промышленности и кормопроизводстве. Бета-глюканы овса, например, используются в функциональном питании для повышения иммунной защиты организма человека и животных и в качестве компонента, улучшающего технологические и потребительские свойства продуктов питания, изготовленных из механоферментированного сырья. Бета-глюканы и маннаносахариды из клеточных стенок дрожжей составляют альтернативу кормовым антибиотикам.

Механохимическая обработка протеинового зернового сырья приводит к повышению растворимости продукта переработки, уменьшению молекулярного веса белков в продукте, появлению свободных аминокислот и повышению усвояемости продукта. Использование механоферментированной муки бобовых культур улучшает потребительские свойства ряда пищевых продуктов – супов, напитков, хлебобулочных и кондитерских изделий.

Полифенольные компоненты растительных стенок, превращенные при формировании торфов и углей в гуминовые кислоты, используются в кормопроизводстве для оздоровления животных и повышения их продуктивности. Эффективность выделения гуминовых веществ из сырья резко повышается при использовании механохимических технологий. Механохимическая модификация гуминовых кислот пу-

тем введения в ареновые кольца дополнительных гидроксильных и карбоксильных групп повышает качество гуминовых продуктов.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0001) и при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-13-10200 и 17-73-10223).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lomovsky O. I., Lomovsky I. O. Contemporary Food Engineering Series. Enhancing Extraction Processes in the Food Industry / Ed. by N. Lebovka et al. CRS Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2012. P. 361–398.
- Orlov D. V., Lomovskiy I. O., Lomovskiy O. I. // *Periydico Tchê Química (Brazil)*. 2017. Vol. 14. No. 27. P. 83–91.
- Бухтояров В. А., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 4. С. 948–951.
- Buchtoyarov V. A., Lomovsky O. I., Bychkov A. L. // *Cellul. Chem. Technol.* 2014. Vol. 48. No. 5–6. P. 545–551.
- Bychkov A. L., Ryabchikova E. I., Korolev K. G., Lomovsky O. I. // *Biomass Bioenergy*. 2012. Vol. 47. P. 260–267.
- Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I., Logvinenko V., Burdukov A. // *Thermal Science*. 2015. Vol. 19, No. 1. P. 219–229.
- Akopova T. A., Demina T. S., Zelenetskii A. N. // *Fibre Chemistry*. 2012. Vol. 44, No. 4. P. 217–220.
- Boldyrev V. V. // *Powder Technol.* 2002. Vol. 122. P. 247–254.
- Подгорбунских Е. М., Бычков А. Л., Ломовский О. И. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всерос. конф., 24–28 апреля 2017 г. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. С. 22–24.
- Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. // *Химия раст. сырья*. 2009. № 2. С. 53–57.
- Burdukov A. P., Lomovsky O. I., Bychkov A. L., Chernetskiy M. Yu., Chernova G. A. // *J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2018. Vol. 11, No. 2. P. 229–241.
- Bychkov A., Podgorbunskikh E., Skriprina T., Burdukov A., Lomovsky O. // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 115. No. 06003. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711506003>
- Lomovsky O., Bychkov A., Lomovsky I. Mechanical Pretreatment. Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery / S. I. Mussatto (Ed.). Elsevier, 2016. P. 23–55.
- Сабилов А. А., Баранова Н. В., Самоделкин Е. А. // *Вестн. ЮУрГУ. Серия “Пищевые и биотехнологии”*. 2017. Т. 6, № 2. С. 60–66.
- Кочева Л. С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: Дис. д-ра ... хим. наук. Архангельск, 2008. С. 18–38.
- Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Химия раст. сырья*. 2017. № 2. С. 35–47.
- Bychkov A. L., Buchtoyarov V. A., Lomovsky O. I. // *Cellul. Chem. Technol.* 2014. Vol. 48. No. 5–6. P. 545–551.
- Podgorbunskikh E., Bychkov A., Lomovsky O. I., Ryabchikova E. I. // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 473, No. 1. P. 49–51.
- Дудкин М. С., Громов В. С. Гемицеллюлозы. Рига: Зинатне, 1991. 488 С.

- 20 Podgorbunskikh E. M., Bychkov A. L., Bulina N. V., Lomovsky O. I. // *J. Struct. Chem.* 2018. Vol. 59, No. 1. P. 201–208.
- 21 Подгорбунских Е. М., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Хим. уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 269–275.
- 22 Подгорбунских Е. М., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Катализ в пром-ти.* 2016. Т. 16, № 2. С. 57–61.
- 23 Trofimova E. G., Podgorbunskikh E. M., Skripkina T. S., Bychkov A. L., Lomovsky O. I. // *Bulg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 50. Spec. Iss. K. P. 45–48.
- 24 Бухтояров В. А., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 4. С. 948–951.
- 25 Бычков А. Л., Бухтояров В. А., Ломовский О. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 5. С. 1189–1191.
- 26 Lomovsky O. I., Korolev K. G., Politov A. A., Bershak O. V., Lomovskaya T. F. Patent WO 2009/005390 A1, 08.01.2009.
- 27 Politov A. A., Bershak O. V., Lomovsky O. I., Korolev K. G. Patent WO 2009/005389 A1, 08.01.2009.
- 28 Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. // *Химия раст. сырья.* 2009. № 2. С. 59–63.
- 29 Иванова Л. А., Войно Л. И., Иванова И. С. *Пищевая биотехнология. Кн. 2. Переработка растительного сырья / Под ред. И. М. Грачевой.* М.: КолосС, 2008. 472 с.
- 30 Попов А. И. *Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование.* Санкт-Петербург: СПбГУ, 2004. 248 с.
- 31 Химич Т. Ю. // *Соврем. педиатрия.* 2014. Т. 5, № 61. С. 106–110.
- 32 Bychkov A. L., Ryabchikova E. I., Korolev K. G., Lomovsky O. I. // *Biomass and Bioenergy.* 2012. Vol. 47. P. 260–267.
- 33 Bychkov A. L., Korolev K. G., Lomovsky O. I. // *Applied Biochem. Biotechnol.* 2010. Vol. 162, P. 2008–2014.
- 34 Пат. РФ 2504384. 2014.
- 35 Бычков А. Л., Рябчикова Е. И., Королев К. Г., Ломовская Т. Ф., Ломовский О. И. // *Катализ в пром-ти.* 2016. Т. 16, № 3. С. 76–83.
- 36 Шкиль Н. А., Коптев В. Ю., Леонова М. А., Балыбина Н. Ю., Бычков А. Л. // *Достижения науки и техники АПК.* 2017. Т. 31, № 2. С. 63–65.
- 37 Коптев В. Ю., Шкиль Н. А., Леонова М. А., Онищенко И. С., Балыбина Н. Ю., Бычков А. Л. // *Достижения науки и техники АПК.* 2015. Т. 29, № 1. С. 46–48.
- 38 Мацейчик И. В., Ломовский И. О., Сапожников А. Н., Рождественская Л. Н., Таурова А. В. // *Технология и товароведение инновац. пищ. продуктов.* 2014. Т. 29, № 6. С. 34–45.
- 39 Мацейчик И. В., Рождественская Л. Н., Ломовский И. О., Красникова А. С., Нагаева К. Е. // *Технологии пищ. и перерабат. пром. АПК – продукты здорового питания.* 2016. Т. 13, № 5. С. 82–93.
- 40 Мацейчик И. В., Рождественская Л. Н., Ломовский И. О., Красникова А. С. // *Научное обозрение.* 2016. № 24. С. 282–287.
- 41 Бычкова Е. С., Бычков А. Л., Иванов И. В., Ломовский О. И., Огиенко А. Г. // *Пищ. пром-сть.* 2016. № 10. С. 38–42.
- 42 Бычкова Е. С., Погорова В. Д., Бычков А. Л., Ломовский О. И., Огиенко А. Г., Бейзель Н. Ф., Зубарева А. П., Чернонос А. А. // *Пищ. пром-сть.* 2016. № 11. С. 50–52.
- 43 Бычкова Е. С., Рождественская Л. Н., Погорова И. Д., Госман Д. В., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Хранение и переработка сельхозпродукции.* 2018. № 8. С. 53–57.
- 44 Аширова Н. Н., Бычкова Е. С., Бычков А. Л. *Разработка новых рецептур и технологий, оценка качества и пищевой ценности продукции из нетрадиционного сырья / Ред. Л. Н. Рождественская.* Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. 232 с.
- 45 Пат. РФ 2506808, 2013.
- 46 Bychkov A. L., Podgorbunskikh E. M., Ryabchikova E. I., Lomovsky O. I. // *Cellulose.* 2018. No. 1. P. 1–5.
- 47 Юдина Н. В., Зверева А. В., Ломовский О. И. // *Химия твердого топлива.* 2002. № 5. С. 3–10.
- 48 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И. // *Изв. Том. политехн. ун-та.* 2006. Т. 309, № 5. С. 73–77.
- 49 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И. // *Изв. Том. политехн. ун-та.* 2007. Т. 310, № 2. С. 159–162.
- 50 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ильина А. А., Ломовский О. И. // *Изв. Том. политехн. ун-та.* 2008. Т. 78, № 4. С. 38–41.
- 51 Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И., Мамылов С. Г. // *RUSNANOTECH. Второй международный форум по нанотехнологиям: Сб. тез. 3–5 декабря 2008, Москва.* <http://www.rusnanoforum.ru/>
- 52 Ivanov A., Yudina N., Mathies E., Lomovsky O. *Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 – August 4, 2006, Universität Karlsruhe (TH). Band 45-I. Karlsruhe. 2006. P. 341–344.*
- 53 Мамылов С. Г., Ломовский О. И. // *Фундамент. проблемы соврем. материаловедения.* 2010. Т. 7, № 2. С. 98–103.
- 54 Мальцева Е. В., Юдина Н. В., Ломовский О. И. // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85, № 7. С. 1363–1367.
- 55 Sharpolova E. G., Lomovskii O. I. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. Vol. 42, No. 7. P. 93–98.
- 56 Шаполова Е. Г., Ломовский О. И., Казачинская Е. И., Локтев В. Б., Теплякова Т. В. // *Хим.-фарм. журн.* 2016. Т. 50, № 9. С. 25–29.
- 57 Skripkina T., Bychkov A., Tikhova V., Smolyakov V., Lomovsky O. // *Environ. Technol. & Innov.* 2018. Vol. 11. P. 74–82.
- 58 Инербаев Б. О., Шелепов В. Г., Инербаева А. Т. // *АПК России.* 2017. Т. 24, № 5. С. 1201–1210.