

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»
(ТвГТУ)

Е.В. Ожимкова, И.В. Ущাপовский

Современные методы переработки растительной биомассы

Монография

Тверь 2023

УДК 66.0
ББК 24.23

Рецензенты: главный научный сотрудник лаборатории переработки лубяных культур ФГБНУ ФНЦ ЛК доктор технических наук Миневич И.Э.; ученый секретарь ФГБНУ ФНЦ ЛК кандидат технических наук Галкин А.В.

Ожимкова Е.В., Ущাপовский И.В. Современные методы переработки растительной биомассы: монография. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2023. 164 с.

Представлен обзор экстракционных методов получения различных классов биологически активных веществ из растений. Рассмотрены современные методы переработки растительной биомассы для получения белков, полисахаридов, пигментов, биотоплив и других востребованных в промышленности соединений.

Предназначена для самостоятельной подготовки бакалавров, обучающихся по направлению 19.03.01 Биотехнология, профиль «Промышленная биотехнология», а также магистрантов, обучающихся по направлению 19.04.01 Биотехнология, профиль «Прикладная биотехнология».

ISBN 978-5-7995-1298-9

© Тверской государственный
технический университет, 2023

© Ожимкова Е.В., Ущাপовский И.В., 2023

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 5 |
| 1. Получение биологически активных веществ для пищевой промышленности..... | 7 |
| 1.1. Методы экстракции биологически активных веществ из растительного материала..... | 7 |
| 1.2. Экстракция белков из растительного материала..... | 12 |
| 1.3. Получение растительных полисахаридов..... | 36 |
| 1.3.1. Производство целлюлозы..... | 40 |
| 1.3.2. Производство пектиновых веществ..... | 43 |
| 1.3.3. Производство инулина..... | 49 |
| 1.3.4. Получение крахмала..... | 54 |
| 1.3.5. Получение полисахаридов льна..... | 59 |
| 1.4. Экстракция пигментов из растительного материала..... | 62 |
| 1.4.1. Получение антоцианидинов из растительного материала.... | 67 |
| 1.4.2. Получение каротиноидов из растительного материала..... | 74 |
| 1.4.3. Получение хлорофилла..... | 76 |
| 1.4.4. Получение куркумина..... | 77 |
| 1.5. Получение эфирных масел из растительного материала..... | 78 |
| 2. Методы получения биотоплив из растительной биомассы..... | 87 |
| 2.1. Классификация биотоплив..... | 87 |
| 2.2. Твердое биотопливо..... | 88 |
| 2.3. Жидкое биотопливо..... | 89 |
| 2.3.1. Биоэтанол..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.2. Биометанол..... | 93 |
| 2.3.3. Биобутанол..... | 95 |
| 2.3.4. Биопропанол..... | 96 |
| 2.3.5. Диметиловый спирт..... | 96 |
| 2.3.6. Биодизель..... | 97 |
| 2.3.7. Биогаз/биометан..... | 107 |
| 2.3.8. Биоводород..... | 108 |
| 3. Методы получения удобрений из растительного материала..... | 110 |
| 3.1. Методы компостирования..... | 116 |
| 3.2. Основные этапы компостирования..... | 119 |
| 4. Методы получения современных материалов из растительной биомассы..... | 122 |
| 4.1. Биопластики на основе крахмала..... | 123 |
| 4.2. Биопластики на основе целлюлозы..... | 126 |
| 4.3. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов..... | 132 |
| 4.4. Натуральные ткани растительного происхождения..... | 136 |
| Заключение..... | 148 |
| Библиографический список..... | 149 |

Введение

В настоящее время многие из промышленно важных соединений, используемых в фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, выделяют из тканей возделываемых или дикорастущих растений, зачастую принадлежащих к редким видам. В связи с этим актуален поиск новых сырьевых источников и способов получения востребованных биологически активных веществ (БАВ) из известного многообразия растительного мира.

Широкий спектр биологической активности и «мягкость» действия являются основными преимуществами фармакологических препаратов, изготовленных из природного растительного сырья. На сегодняшний день из растений получают более трети всех лекарственных субстанций, используемых в медицинской практике. Структура многих из них настолько сложна, что растения еще долго будут оставаться их единственным источником. В настоящее время известно более 100 000 вторичных метаболитов, продуцируемых растениями, причем многие из них являются практически важными продуктами. При этом в биосфере насчитывается 6 000 000 индивидуальных химических соединений, которые тем или иным путем могут синтезироваться в растениях и накапливаться в них [1].

В современном мире люди все чаще обращаются к проблеме дефицита пищевого белка. Белки – это высокомолекулярные соединения, которые состоят из аминокислот, соединенных пептидной связью. Эти органические вещества представляют собой важнейшие компоненты для нормального функционирования всех живых организмов. Однако в последнее время наблюдается существенное снижение потребления человеком белковой пищи (в отличие от углеводсодержащей продукции). В связи с этим обеспеченность человечества пищевым белком также уменьшается, что приводит к различным заболеваниям, связанным с недостатком белков в организме.

Для того чтобы увеличить ресурсы белка, ученые начали выделять его из продуктов животного и растительного происхождения, используя при этом различные технологии производства. По ресурсным, экологическим и экономическим аспектам сырье растительного

происхождения является наиболее перспективным источником белка в сравнении с остальными. Белки, выделенные из масличных, зернобобовых и злаковых культур, которые употребляются как в пищу, так и на корм скоту, получили название белковых концентратов.

Растительные полисахариды проявляют высокую биологическую активность, не обладают токсичностью, аллергенностью, пирогенностью, что открывает широкие возможности использования их в медицине и пищевой промышленности.

Эфирные масла растений характеризуются широким спектром биологической активности, низкой токсичностью в рекомендуемых дозировках и доступны для массового использования. С древних времен они применяются в качестве антибиотических средств. Фармакологическая активность основана как на биологических свойствах отдельных компонентов, так и на их комплексном действии в составе эфирного масла. Благодаря широкому спектру антимикробного, антифунгального и противовирусного действия эфирные масла востребованы в медицине и фармацевтической промышленности как компоненты для приготовления лекарственных препаратов, в ароматерапии и т.д.

Переработка ископаемых видов сырья ведет к загрязнению окружающей среды и изменению климата. Альтернативным источником энергии, не оказывающим столь негативного воздействия на окружающую среду, может стать биотопливо, получаемое из возобновляемого растительного сырья: биоэтанол, биобутанол и биодизель. Кроме того, современная переработка растительного сырья позволяет получать разнообразные коммерчески востребованные продукты: органические кислоты, аминокислоты, сахарные спирты, диолы, фураны, сложные эфиры, алкены, алканы, акрилаты, полимеры (включая биодеградируемые), смолы, кормовые продукты.

1. Получение биологически активных веществ для пищевой промышленности

1.1. Методы экстракции биологически активных веществ из растительного материала

При извлечении БАВ из растительного сырья одним из основных этапов является экстракция. Для получения высокого выхода желаемых соединений необходима оптимизация параметров данного процесса.

Процесс экстракции отличается определенной сложностью и включает в себя растворение, десорбцию, диффузию и др. Извлечение БАВ из растительного сырья осложняется прежде всего из-за наличия клеточной оболочки, которая становится основным препятствием как при проникновении внутрь клетки растворителя, так и при выходе экстрактивных веществ наружу [2].

Процесс экстракции из сырья с клеточной структурой включает три основные стадии:

1. Пропитывание сухого растительного материала экстрагентом. Этот процесс также называют капиллярной пропиткой. Пропитывание происходит путем проникновения экстрагента в сырье и смачивания находящихся в нем веществ. Пропитывание растительного материала экстрагентом осуществляется за счет капиллярных сил. По каналам, образованным кусочками измельченного растительного материала, по межклеточным ходам и ультрамикропорам экстрагент проникает внутрь клетки, заполняет клеточное пространство и вытесняет воздух, что важно в процессе экстракции, так как увеличивается площадь контакта с сырьем.

2. Растворение компонентов растительной клетки. При проникновении экстрагента в материал в клетке образуется концентрированный раствор растворимых в этом экстрагенте веществ. Такой раствор называется первичным соком. Растворение компонентов растительной клетки происходит, когда растворитель, проникнув внутрь клетки, вступает во взаимодействие со всеми компонентами клеточных мембран и клеточного содержимого. В результате хорошо растворимые вещества десорбируются и растворяются в экстрагенте, а остальные набухают или пептизируются. Наибольшее набухание растительного сырья вызывает вода. При использовании в качестве экстрагента спирта набухание сырья зависит от концентрации спирта: чем она выше, тем меньше степень набухания. Следовательно, в меньшей степени раскрываются поры и труднее происходит процесс экстракции.

3. Переход растворенных веществ в экстрагент. В случае экстракционных препаратов это переход вещества из растительного материала в экстрагент (т.е. из твердой фазы в жидкую) через пористые

клеточные стенки. По мере увеличения концентрации экстрактивных веществ в жидкой фазе скорость обратного процесса возрастает. В некоторый момент наступает состояние динамического равновесия. В этом случае процесс массообмена прекращается. Таким образом, переход вещества возможен только из фазы с большей концентрацией в фазу с меньшей концентрацией, т.е. при наличии разности концентраций, что и является основной движущей силой процесса массопередачи [2].

В настоящее время выделяют следующие методы экстракции:

традиционные, включающие горячее и холодное прессование, водно-паровую, водно-спиртовую и масляную экстракцию, перколяцию, мацерацию (предполагают извлечение биоактивных компонентов из растительных матриц с использованием обычных растворителей);

современные, включающие в себя сверхкритическую (экстракция сжиженными газами) жидкостную, ультразвуковую, лазерную и электроимпульсную экстракцию.

Все методы экстракции БАВ из растительного сырья разделяют на динамические и статические. При динамических способах экстракции происходит постоянная смена экстрагента или растительного сырья с экстрагентом. Для статических методов характерно периодическое заливание растительного сырья экстрагентом с последующим настаиванием в течение определенного времени. К статическим способам экстракции растительного сырья относятся *мацерация* и *ремацерация*. Главные достоинства данного метода – его простота и отсутствие необходимости в сложном оборудовании. Недостатками метода являются неполнота извлечения БАВ, длительность процесса, наличие примесей в получаемом экстракте, при этом сам процесс экстракции довольно продолжителен [3].

Для *холодного прессования* используют отжим под прессом. Прессование представляет собой механический отжим целевых компонентов (чаще всего масел) на шнековых прессах. Прессование может быть одно- и двукратным – с предварительным и окончательным отжимом масла. При переработке высокомасличных семян (с содержанием жира 55 % и более) применяется двукратное прессование. Этот процесс включает в себя предварительный съём основного количества масла на шнековых прессах и окончательное извлечение масла на прессах высокого давления. При производстве растительных масел часто применяется *горячее прессование*. Для работы с данной технологией растительное сырьё нагревают до 150–210 °С, а затем подвергают прессованию и фильтрованию до получения конечного продукта. Общим недостатком холодного и горячего прессования является то, что полученный конечный продукт теряет большую часть ценных питательных качеств [2].

Для *водно-спиртового экстрагирования* характерен способ получения БАВ из растительного сырья с использованием 30–80%-го раствора этилового спирта. Технология водно-спиртового извлечения проста в использовании, полученные экстракты применяются при лечении и профилактике различных заболеваний. При этом данный метод не нарушает химическую структуру БАВ, сохраняет биологическую активность веществ с требуемыми свойствами и значительно увеличивает скорость переработки сырья.

Недостатки метода заключаются в том, что небольшая часть веществ, которые нерастворимы в спиртовом растворе, остается в растительном сырье.

Масляная экстракция представляет собой технологию, в которой экстрагентом служит подогретое растительное масло. Экстрагент подогревают до 80 °С и пропускают через него растительное сырье, в процессе чего БАВ переходят в масло. Недостаток данного способа извлечения заключается в том, что вследствие повышенной температуры некоторые БАВ могут подвергаться разрушению. Другим недостатком является недолговечность готового продукта, максимальный срок хранения которого составляет всего 7–10 суток.

Ультразвуковая экстракция растительного сырья – это способ интенсификации процесса извлечения БАВ. Ультразвук, который на разных стадиях переработки оказывает определенное воздействие как на сам процесс экстракции, так и на получаемые продукты, применяется в химико-фармацевтической и пищевой промышленности, при производстве соков из фруктов и ягод наряду с другими способами переработки растительного сырья.

Лазерное излучение как способ интенсификации процесса экстракции БАВ. Для интенсификации процесса экстракции таких соединений, как антоцианы, широко используется физическое воздействие – лазерное излучение. Под действием лазерного излучения образуется синглетный кислород, обладающий способностью передавать свою энергию в водную среду, в результате чего выход антоцианов увеличивается на 46,5 %. Однако лазерная экстракция является довольно затратным методом.

Сверхкритическая экстракция, или экстракция сжиженными газами. В последние годы сжиженные газы все чаще используются в качестве экстрагентов. Переработку растительного сырья сжиженными газами с целью извлечения отдельных компонентов в неизменном виде можно отнести к новым высокоэффективным технологическим процессам, способным обеспечить комплексное использование сырья и материалов.

Данный метод может быть использован для получения высококачественных ароматизаторов, отдушек, БАВ. С помощью

сжиженных газов эффективно экстрагируются жирные и эфирные масла, флавоноиды, некоторые алкалоиды, хуже – гликозиды, растительные смолы, водорастворимые балласты [3].

Среди многих быстро развивающихся технологических процессов экстракции наиболее значимой является *сверхкритическая экстракция*, которую можно проводить при температурах, обеспечивающих щадящий режим для таких компонентов, как антиоксиданты, жирные кислоты, витамины, аминокислоты, белки [2]. При этом давление в экстракционном реакторе необходимо повышать до значительных величин, иногда до 500 атм. Наряду с уникальной CO₂-суперэкстракцией используются парогазовые, щелочные и другие виды экстракции под высоким давлением.

В ряде случаев используется рециркуляция экстрагента с режимами перепада давления, со струйно-барьерными устройствами. Одно из перспективных направлений решения задачи энергосбережения связано с использованием электрогидравлического эффекта, или эффекта Юткина. Если энергия накапливается в электрическом или магнитном накопителе, а затем с помощью искрового промежутка организуется электрический разряд между электродами, помещенными в герметичный реактор, то в жидкой среде происходит плазменный электрический взрыв среды. В области сильноточного разряда жидкость немедленно закипает. Образующаяся ударная волна распространяется к стенкам реактора и отражается от них, что приводит к смещению частиц среды. Формируется ультразвуковая волна большой амплитуды, наблюдается мощный акустический эффект. После коллапса парогазовой области плазменного разряда давление в объеме снижается до величины, определяемой наличием пузырьков газа в жидкой среде. Они появляются в результате механохимических реакций в окружающей среде, выделения воздуха из частиц экстрагируемого сырья и химических превращений экстрагента. При повторном электрическом взрыве коллапс пузырьков приводит к кавитации, разрушающей сырье. Процесс экстракции ускоряется за счет выщелачивания БАВ из разрушенных клеток.

Еще один вид экстракции БАВ из растительного материала – *электроимпульсная экстракция*, с помощью которой можно получить различные виды химических соединений. Электроимпульсный метод обработки материалов основан на электрическом разряде в жидкости. Когда искровой канал расширяется, жидкость «выбрасывается» из него, создавая мощный поток среды, в котором образуются разрывы ее непрерывности, кавитационные газовые полости. При отражении от стенок

аппарата ударные волны интерферируют, создавая дополнительную турбулентность. На самом деле вызванный разрядом электрогидравлический удар следует отнести к типу микровзрыва, и механизм его действия в области гидродинамики необходимо рассматривать с этих позиций. Энергия расходящейся жидкости и ударной волны является именно тем фактором, который успешно используется в различных технологических процессах, таких как дробление и измельчение руд, бурение скважин, штамповка, а при соответствующем подходе может быть использован и при добыче растительного сырья. Электроимпульсная экстракция представляет собой нетеплый альтернативный метод получения БАВ [3].

Требования, предъявляемые к экстрагентам

Растворители, используемые при экстракции БАВ из растительных материалов, называются экстрагентами.

Экстрагент должен отвечать ряду требований:

растворять максимальное количество действующих веществ и минимальное количество балластных веществ;

быть селективным (избирательным);

обладать способностью легко проникать (диффундировать) через стенки клетки;

быть физиологически индифферентным, т.е. не оказывать вредного воздействия на организм человека;

быть химически индифферентным, т.е. не вступать в реакцию с экстрагируемыми веществами;

обладать летучестью, иметь низкую температуру кипения;

быть пожаро- и взрывобезопасным;

быть доступным по цене;

препятствовать развитию микроорганизмов, грибков, плесени.

Выбор экстрагента зависит от физико-химических свойств извлекаемого вещества, в том числе от степени гидрофильности. Для экстрагирования полярных веществ используют полярные растворители – воду, глицерин; в случае экстракции неполярных веществ – уксусную кислоту, хлороформ, эфир этиловый и другие органические растворители. Идеального растворителя, отвечающего всем вышеперечисленным требованиям, не существует. Комбинируя известные экстрагенты, можно получать такие растворители, которые будут обеспечивать избирательную экстракцию определенного вещества или комплекса веществ, химическую или физиологическую индифферентность, пожаробезопасность, стабильность, устойчивость к микрофлоре и другие необходимые свойства [2].

1.2. Экстракция белков из растительного материала

Потребность в белке – эволюционно сложившаяся доминанта в питании человека, продиктованная необходимостью обеспечивать оптимальный физиологический уровень поступления незаменимых аминокислот, которые оказывают непосредственное влияние на жизненно важные функции организма. Белок, в отличие от жиров и углеводов, не накапливается и не синтезируется в организме из других пищевых веществ, т.е. системное поступление в организм белка обеспечивается только через питание [4].

Структура мировых ресурсов пищевого белка складывается по принципу разделения продуктов питания человека на две основные группы – растительного и животного происхождения. В белковых продуктах растительного происхождения содержится значительно меньшая доля насыщенных жиров, в большем же количестве присутствуют полиненасыщенные жирные кислоты, которые поддерживают функционирование клеточных мембран, снижают риск развития атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний. Именно поэтому в рационе следует соблюдать баланс животного и растительного белка.

Анализ мировой ситуации за последние годы свидетельствует о недостаточном производстве продуктов животного происхождения: на растительные белки приходится 80 %, а на животный – около 20 % всего производимого белка. Причем из растительных источников белка 50 % отводится зерновым и 25 % – зернобобовым и масличным культурам. Таким образом, растительное сырье – это перспективный источник белка для покрытия белкового дефицита населения.

Все существующие культурные растения классифицируются на следующие виды: декоративные, зерновые и хлебные злаки, бобовые, крахмалоносные, сахароносные, масличные, волокнистые, бахчевые, овощные, плодовые растения и стимулирующие. Из всех перечисленных видов источниками растительного белка могут выступать бобовые, зерновые, масличные и орехоплодные, которые относятся к классу плодовых.

Из представленной классификации видно, что существует достаточно полновесная база белкового растительного сырья для переработки в продукты функционального и специализированного назначения. Однако при поиске источников растительного белка необходимо учитывать, что обязательной является оценка экономической целесообразности использования той или иной культуры ввиду возможной высокой стоимости конечного продукта [5].

В качестве растительного сырья для получения белков рассматривают также побочные продукты и отходы переработки сельскохозяйственных культур (это, в частности, мука, жмыхи, шроты

масличных культур). Преимущество продуктов переработки масличных культур объясняется высокой эффективностью их использования, снижением негативного воздействия на окружающую среду, возможностью удовлетворения традиционных пищевых предпочтений потребителей. Масличные культуры имеют и экономические преимущества по сравнению с зернобобовыми: их белок, как правило, является вторичным продуктом, а его себестоимость значительно ниже, чем у зернобобовых, которые возделывают только ради получения белка. В связи с этим мировое производство масличных культур (подсолнечника, рапса, льна, арахиса и др.) создает предпосылки для получения белковых продуктов из вторичных продуктов производства растительных масел.

Дополнительными источниками белка некоторые авторы считают биомассу зеленых растений (траву, ряску, водоросли). Однако в настоящее время отсутствуют достоверные сведения о безопасности этих белков в отношении наличия антипитательных факторов, загрязняющих веществ (кантоминантов), аллергенов, которые могут появляться в процессе переработки и оказывать негативное влияние на здоровье человека.

Эффективность использования белка определяется двумя основными составляющими: его сбалансированностью по содержанию незаменимых аминокислот относительно белкового эталона, а также результативностью обмена и утилизации белка организмом человека.

Зависимость функционирования организма от количества незаменимых аминокислот используется при определении биологической ценности белков химическими методами. Наиболее широко применяется метод Х. Митчела и Р. Блока, в соответствии с которым рассчитывается показатель аминокислотного сора. Сор выражают в процентах или безразмерной величиной, представляющей собой отношение содержания незаменимых аминокислот в исследуемом белке к их количеству в эталонном белке. Аминокислота, сор которой имеет самое низкое значение, называется первой лимитирующей аминокислотой. Значение сора этой аминокислоты определяет биологическую ценность и степень усвоения белков.

Другой метод определения биологической ценности белков, который заключается в определении индекса незаменимых аминокислот, представляет собой модификацию метода химического сора и позволяет учитывать количество всех незаменимых аминокислот.

К широко применяемым показателям для оценки белкового состава пищевого продукта относят коэффициент утилитарности аминокислотного состава и коэффициент разбалансированности аминокислотного состава.

Коэффициент утилитарности аминокислотного состава максимален у зерен гороха, что свидетельствует о лучшем соотношении его аминокислот по сравнению с эталонным белком.

Коэффициент разбалансированности аминокислотных скоров показывает избыточное количество незаменимых аминокислот, не используемых на пластические нужды.

По величине коэффициента разбалансированности аминокислотных скоров оценивают биологическую ценность белоксодержащего продукта. Биологическая ценность в процентах определяется как разница между 100 % и коэффициентом разбалансированности аминокислотных скоров. Сбалансированность незаменимых аминокислот по отношению к физиологически необходимой норме (эталону) показывает коэффициент рациональности аминокислотного состава, выражаемый в долях единиц [4].

Растительное сырье для производства белков значительно дешевле, чем сырье животного происхождения, более доступно и требует меньших затрат для хранения и транспортировки. Это очень важно для стран с ограниченными экономическими ресурсами.

Белковые продукты выпускаются в виде препаратов, отличающихся способом получения, природой исходного сырья и степенью его очистки от сопутствующих компонентов, содержанием суммарного белка. Из растительного сырья выделяют следующие виды белковых препаратов: муку, концентраты с содержанием белка не менее 60–65 % и изоляты с содержанием белка не менее 90 %, текстурированные белки. Белковые изоляты пищевого назначения должны содержать белки с молекулярными массами не менее 50 кДа. Концентраты и изоляты растительных белков с обезличенным вкусом и запахом являются экономически более целесообразными формами белковых продуктов, что позволяет использовать их в больших дозировках.

В основу современных технологий получения белковых продуктов из растительного сырья положено два технологических подхода:

глубокое фракционирование макронутриентов сырья с максимизацией выхода белков, их очистка, концентрирование и, при необходимости, модификация функциональных и медико-биологических характеристик;

оптимальное фракционирование макро- и микронутриентов сырья с получением белково-липидных и белково-углеводных композитов заданного состава с максимальным сохранением фитохимического потенциала сопутствующих микронутриентов [5].

Важнейшим приоритетом сегодня является распространение технологий, превращающих малоценные отходы переработки растительного сырья в белковые продукты и компоненты с высокой добавленной стоимостью (в частности, использование растительных белков в пищевой промышленности). Разработка малоотходных эффективных технологий переработки вторичного возобновляемого растительного

сырья, отвечающих требованиям экологической безопасности и снижению энергоемкости, имеет глобальное значение.

В последнее десятилетие процессы выделения растительного белка были значительно улучшены путем ультрафильтрации с помощью мембран обратного осмоса, новых адсорбентов, более совершенных растворителей и применения современного технологического оборудования.

В биологических объектах чаще всего присутствуют соединения и смеси большого числа белков, при этом многие из них близки друг к другу по физико-химическим свойствам. Часто наблюдается практическое совпадение отдельных физико-химических характеристик выделяемых белков, что заставляет использовать несколько способов очистки, которые позволяют определить наибольшее количество возможных различий.

Выделение белковых изолятов также осложняется неустойчивостью белка, возможностью денатурации в процессе очистки, что существенно ограничивает многообразие применяемых методик.

Широкое разнообразие белковых соединений, а также их нестабильность приводят к невозможности разработки единой технологической схемы выделения и очистки белковых соединений. Даже для одного и того же белка различными авторами предлагается несколько схем выделения, которые часто сопоставимы по эффективности [5].

Большинство из методов выделения и очистки белков хорошо работают в лабораторных масштабах, но лишь немногие из них могут быть использованы для получения белков в количествах, требуемых для коммерческих целей.

На основные технологические подходы к выделению белковых изолятов влияют физико-химические свойства выделяемых белковых молекул: форма молекул, молекулярная масса, суммарный заряд молекулы, соотношение полярных и неполярных групп на поверхности нативной молекулы белка, растворимость белков, а также степень устойчивости к воздействию денатурирующих агентов.

Получение индивидуальных белков из биологического материала (тканей, органов, клеточных культур) начинается с дробления биологического материала и разрушения клеточных мембран.

Если белок содержится в межклеточной жидкости, то во многих случаях бывает достаточно механического отжима тканевого сока. Более высокая эффективность извлечения достигается лишь при измельчении ткани гомогенизаторами. При гомогенизации ткань, находящуюся в буферном растворе с определенным значением pH и концентрацией солей, измельчают и растирают до однородной массы. В зависимости от того, в каких частях клетки находится белок, подбирают степень измельчения.

Если извлекаемый белковый изолят термостабилен или для его выделения требуется полное разрушение клеточной структуры, извлечение проводится методом замораживания и оттаивания ткани. В результате попеременного замораживания и оттаивания образующиеся кристаллы льда разрушают оболочки клеток.

В качестве разрушающего агента может также выступать ультразвук. Изменением мощности источника воздействия и частоты колебаний подбирается такой режим воздействия, при котором исключается денатурация белка.

Относительно устойчивые белки можно успешно извлекать из тканевых препаратов химическими агентами (ацетоном, раствором глицерина). Предварительная лиофилизация тканевого препарата позволяет интенсифицировать процесс.

Классическая схема выделения белкового изолята включает следующие этапы: экстрагирование белков, последующее добавление кислоты для осаждения белка в изоэлектрической точке, центрифугирование, промывание и высушивание.

Классическая схема выделения белкового изолята имеет много различных вариантов.

Основные вариации схемы касаются процесса подготовки шрота к экстракции, выбора типа растворителя и осадителя белков после окончания процесса.

Процесс получения белкового изолята чаще всего проводят при пониженной температуре, так как ее повышение может привести к денатурации белка. Понижение температуры при выделении белка также предотвращает или уменьшает рост микроорганизмов и замедляет действие гидролизующих ферментов.

Выбор экстрагента для получения белковых изолятов проводится таким образом, чтобы наряду с наиболее полным выделением белка отбросить максимальное количество сопутствующих примесей. При этом учитываются значение рН, ионная сила раствора, температура, продолжительность извлечения и состав экстрагента. Необходимо использовать методы, учитывающие какую-либо характерную особенность данного белка, например термостабильность или устойчивость в кислых растворах. Сначала методами очистки удаляют из раствора основную массу балластных белков и сопутствующих веществ, которые значительно отличаются от выделяемого белка физико-химическими свойствами, затем применяют все более тонкие методы очистки белка.

Высаливание является классическим методом выделения белков. Чаще всего для разделения белков методом высаливания используют разные концентрации солей сульфата аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Чем выше

растворимость белка, тем большая концентрация соли необходима для его высаливания.

Во многих методах очистки используется снижение растворимости белков при значении рН, близком к значению изоэлектрической точки. Ряд белков в кристаллическом состоянии получают путем повышения концентрации солей в белковых растворах, приведенных к изоэлектрической точке.

Часто для фракционирования и очистки белков используются органические растворители. Поскольку они способны денатурировать многие белки, их применяют при низких температурах и со строго ограниченной продолжительностью действия. Для выделения и очистки белков используют целый ряд методов, основанных на различиях в весе и размерах молекул белков. Наиболее распространенным является ультрацентрифугирование.

Для разделения белков нередко применяют хроматографические методы, основанные на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых подвижная, а другая неподвижная. В основу хроматографических методов положены различные принципы: гель-фильтрации, ионного обмена, адсорбции, биологического сродства.

Довольно широко применяются методы очистки, основанные на сродстве белков к определенным адсорбентам. Основным из таких методов является адсорбционная хроматография. Метод основан на разделении белков, различающихся суммарным зарядом при определенных значениях рН и ионной силы раствора. При пропускании раствора белков через хроматографическую колонку, заполненную твердым пористым заряженным материалом, часть белков задерживается на нем в результате электростатических взаимодействий.

Главным недостатком известных способов извлечения белковых изолятов (за исключением турбосепарации) является необходимость применения агрессивных веществ, для элиминации которых из конечных продуктов требуется многократная промывка водой. Это создает экологические проблемы и значительно удорожает получаемый изолят.

Белковые изоляты для пищевого назначения оцениваются по нескольким параметрам: жироэмульгирующей и жиродерживающей способности, острой токсичности, индексу растворимого белка [5].

Отдельно остановимся на получении изолята растительного белка из шрота масличных культур. Масличный шрот на сегодняшний день является перспективным источником высококачественного белка для пищевой и кормовой промышленности. Значительное число научных исследований и разработок (как в нашей стране, так и за рубежом) посвящено вопросам ресурсосберегающей экономически целесообразной технологии комплексной переработки возобновляемого растительного

сырья (шрота масличных культур) с получением продуктов пищевого и кормового назначения.

Существуют технологии, позволяющие выделять из шрота масличных культур концентрированный белок с чистотой до 80 %, а затем осуществлять полную утилизацию шрота с использованием оборотной воды в процессе [5].

Большинство растительных белков лимитированы по одной или нескольким незаменимым аминокислотам. Так, белки злаковых культур лимитированы по лизину и треонину, бобовых культур – по метионину и цистеину. Концентрация белка в большинстве пищевых продуктов растительного происхождения является слишком низкой, чтобы они могли считаться его адекватным источником. Современные достижения в области технологии обработки и химии белка позволяют преодолеть этот недостаток. Например, удаление масла и целлюлозы увеличивает концентрацию белка в семенах масличных культур. При использовании соответствующих растворителей и технологических процессов белки могут быть частично или полностью отделены от других органических материалов.

Аминокислотный профиль соевого белка считается наиболее близким к животным белкам. Соя содержит высокий уровень полноценного белка и некоторые незаменимые аминокислоты.

К негативным свойствам сои относят, во-первых, содержание большого количества природных токсинов, или «антинутриентов», которые блокируют действие трипсина и других ферментов, необходимых для переваривания белков. Эти ингибиторы способны вызывать серьезные расстройства желудка, снижают усвоение любых белков и поглощение аминокислот. Во-вторых, соевые бобы отличаются высоким содержанием фитиновой кислоты, которая блокирует всасывание в желудочно-кишечном тракте необходимых минералов – кальция, магния, меди, железа и особенно цинка. В-третьих, соя содержит фитоэстрогены. Переизбыток эстрогенов вызывает серьезные гормональные нарушения как у женщин, так и у мужчин. Изофлавоны сои ингибируют синтез эстрадиола и других стероидных гормонов, вызывая репродуктивные проблемы, заболевания щитовидной железы. Имеются сведения, что соевый протеин при длительном приеме наносит вред сердечно-сосудистой системе, приводит к ускоренному старению мозга и более выраженному снижению когнитивных функций.

Помимо названного, соя имеет один из самых высоких показателей загрязнения пестицидами.

Часть исследователей считают, что данные проблемы в изоляте белков сои частично решены путем производственной очистки соевого

продукта и последующего обогащения его метионином. Изолят соевого белка является в настоящий момент ключевым ингредиентом в большинстве соевых продуктов, которые имитируют мясо и молочные продукты, в том числе он входит в состав детского питания и некоторых марок молока.

Производство изолята соевого белка осуществляется в промышленных условиях. Суспензию соевых бобов сначала смешивают с щелочным раствором, чтобы удалить волокна, затем осаждают и отделяют с помощью кислотной промывки и, наконец, нейтрализуют в щелочном растворе.

Полученный промежуточный продукт подвергают распылительной сушке при высоких температурах. Обработка высоким давлением и последующая экструзия позволяют производить текстурированный соевый белок. В процессе высокотемпературной обработки удаляется большая часть ингибитора трипсина, но не весь. Даже в тофу и соевом твороге ингибиторы трипсина не полностью устранены. Одним из побочных эффектов высокотемпературной обработки является денатурация части других белков. Поэтому в соевый корм для животных необходимо добавлять лизин для нормального роста. В процессе распылительной сушки формируются нитриты – сильные канцерогены [5].

Основными видами соевых белковых концентратов являются соевые текстураты, изоляты и гидролизаты. Соевый текстурат – это продукт, получаемый из обезжиренной соевой муки, применяется как аналог или заменитель мяса. Широко используется в вегетарианской и восточноазиатских кухнях. Создание практически безграничного количества авторских технологий производства позволяет получить белковые концентраты, различающиеся между собой по показателям качества. Существует три основных способа получения белковых изолятов: экстракция, осаждение и нейтрализация при заданном значении кислотности. Предпочтение отдается методам с эффективной переработкой соевого шрота. В качестве альтернативных способов получения изолятов рассматривают ультрафильтрацию и обратный осмос. Кроме того, применяют химическое воздействие на белок (например, ацилирование) [6].

Для получения гидролизатов белков также используются различные технологии. Белки могут быть эффективно гидролизованы кислотной, щелочной, термической и ферментативной обработкой как по отдельности, так и в комбинации. Помимо прочего, был изучен кавитационный гидролиз соевых белков. Его можно проводить при комнатной температуре в водных растворителях и в условиях окружающей рабочей температуры и давления. В настоящее время нетепловой, энергоэффективный и

экологически чистый метод гидродинамической кавитации широко применяется в пищевой промышленности.

Кроме химических модификаций соевого шрота, для увеличения содержания белка в изоляте применяют и генетические исследования по выведению сортов с повышенным содержанием белка. Так, полученные в декабре 2020 г. новые линии сои Теннесси по своим физико-химическим показателям существенно отличаются от контрольного образца сои. Примечательно, что в них было выявлено самое высокое содержание белка в порошке экстракта, общих незаменимых аминокислот и заряженных аминокислот, они показали лучшее свойство гелеобразования и наиболее высокую растворимость при нейтральной кислотности, что должно обеспечить их широкое применение. Сообщение о физических и химических свойствах белков из этих новых линий сои может вдохновить ученых на дальнейшее изучение их применения и направить усилия по селекции для получения белков не только с улучшенным составом аминокислот, но и с желаемым набором функциональных возможностей [6].

Соевые белковые концентраты широко используются в мясной и рыбной промышленности. Наиболее часто применяемые методы выделения белка сои для альтернативных мясных продуктов – экстракция, термокоагуляция, очищение белка от примесей и дальнейшая концентрация. Текстураты применяются для получения продуктов из фарша (мясных, рубленых, замороженных полуфабрикатов), где необходима гидратация в соотношении 1:3, чтобы продукт на выходе не получился сухим. Для производства высокофункциональных концентратов необходима дополнительная гидротермическая обработка.

Если учитывать доступность, стоимость и функциональность обработки, соя наиболее широко используется в качестве строительного блока для альтернативных мясных продуктов. Агрегация, гелеобразование и образование волокон происходит через нагревание и экструзию.

Сою также используют в технологии производства функциональных продуктов питания, а именно пастообразных продуктов на основе соевого белка. Технологическая схема подготовки сои как основного компонента соевых паст включает следующие операции: сепарирование, мойку бобов, замачивание, бланширование, охлаждение, измельчение, смешивание с другими компонентами рецептурного состава, гомогенизацию, подогревание, фасование.

Соевый белок в виде тофу – диетический продукт на основе соевого молока – получен методом бездымного копчения, который состоит в приготовлении белковой суспензии путем дезинтеграции зерна сои в водной среде, разделении суспензии на нерастворимый остаток и

белковую дисперсную систему (соевое молоко), а также коагуляции белка в ней и смешивании со специями и пряностями.

Изучено влияние изолятов соевого белка, пептидов сои и их соответствующих гидролизатов на *Lactobacillus rhamnosus* путем монокультивирования и совместного культивирования. Обнаружено, что изоляты соевого белка, пептиды соевых бобов и их перевариваемые вещества могут способствовать росту бактерий *Lactobacillus rhamnosus* и синтезу ими короткоцепочечных жирных кислот [6].

В работе [7] предложен способ получения соевого пищевого белка из бобов генетически немодифицированной сои, который включает в себя сортирование бобов, сушку, дробление на четыре части, очистку от шелухи, нагрев до температуры 55–70 °С и увлажнение, размягчение, получение сплюснутых хлопьев толщиной порядка 0,35 мм, гексановую экстракцию до остаточной концентрации масел в полезном продукте не более 0,5 %, сушку продукта для выпаривания остаточного гексана, экстракцию 70%-м водным раствором этилового спирта путем полива сверху перемещаемого по конвейерной ленте полезного продукта, сушку в течение 4,5 ч при температуре 85–95 °С для удаления остаточного спирта и трипсиновой составляющей, получение пищевого белка, который затем измельчают до порошкообразного состояния и гомогенизируют в 20%-м растворе NaOH. После этого гомогенизированный продукт растворяют в воде и распыляют в тару, где он высушивается.

Авторами работы [8] создан способ получения соевого изолированного белка методом водно-щелочной экстракции, включающий несколько стадий. Сначала обезжиренный соевый белый лепесток замачивают с добавлением антипенного препарата, затем выполняют первую экстракцию, для чего создают гидромодуль воды и белого лепестка в емкости первой экстракции в водно-щелочном растворе (щелочь разводят в воде, прошедшей ультрафильтрацию и обратный осмос). Полученную суспензию подают в первую экстракционную емкость, используя гидромодуль 1:10; процесс должен протекать при температуре 50–55 °С. Добавляют каустическую соду, увеличивая значение pH до 7,3–7,8. В первой экстракционной емкости суспензия находится 40 мин при постоянном помешивании, после чего ее подают в горизонтальную центрифугу-декантер, в которой под воздействием центробежной силы происходит отделение жидкой фазы, содержащей водорастворимые белки и сахара, от твердой, содержащей нерастворимые углеводы – клетчатку и неэкстрагированные белки. При этом жидкую фазу подают в промежуточную емкость первой экстракции для осаждения белков, а твердую – в емкость второй экстракции для более полного выделения остаточных белков и сахаров.

Третья стадия – вторая экстракция – начинается с поступления твердой фазы из первой экстракции в емкость для повторной экстракции, где ее смешивают с технологической водой, прошедшей двухступенчатую очистку: ультрафильтрацию и обратный осмос. Затем из второй экстракционной емкости суспензию подают во вторую горизонтальную центрифугу-декантер, где с использованием центробежной силы происходит разделение на жидкую фазу, содержащую водорастворимые белки и сахара, и твердую фазу, содержащую нерастворимые углеводы – клетчатку и остатки водонерастворимых низкомолекулярных белков. Жидкую фазу со второй экстракции направляют в емкость для осаждения белков, где в потоковую линию подают раствор соляной кислоты через статический миксер, а твердую фазу – клетчатку влажностью 70–75 % – направляют шнековым конвейером в контейнер для сбора клетчатки или для дальнейшей обработки, сушки и упаковки.

Четвертая стадия – кислотное осаждение белков: жидкую фазу с растворенными белками и сахарами, полученную на первой и второй экстракции, подают в емкость для осаждения белков, где поддерживается температура 50–55 °С. При этом через потоковый трубопровод, включая статический миксер, добавляют раствор соляной кислоты до pH 4,45–4,55. В емкости осаждения поддерживается температура 50–55 °С, в нее добавляют и антипенный препарат. Когда pH достигает значения 4,5–4,7, осажденная суспензия выдерживается в емкости в течение 30 мин для созревания белков.

Пятая стадия – декантирование белкового осадка: из емкости осаждения белковый раствор подают на горизонтальную центрифугу-декантер для разделения на жидкую фазу – сыворотку, состоящую из растворенных сахаров (углеводов и сывороточных низкомолекулярных белков), и твердую, содержащую в себе осажденные высокомолекулярные белки; сыворотку влажностью 95–97 % подают в буферную емкость, а затем в систему ультрафильтрации, где происходит отделение низкомолекулярных сывороточных белков. После разделения на ультрафильтрации выделенные углеводы отправляют на вакуумно-выпарную установку, где они концентрируются, после чего их собирают в отдельные емкости-хранилища для дальнейшего использования; выделенную влагу в виде конденсата подают на дополнительную очистку в систему ультрафильтрации и обратного осмоса, а затем возвращают в начало процесса; при этом температура возвращаемой технологической воды после обработки на обратноосмотической установке и ультрафильтрации составляет 50–55 °С. Процесс декантирования осуществляют при температуре $t = 50\text{--}55$ °С, pH раствора 4,5–4,7.

На шестой стадии тяжелую фазу в виде концентрированного высокомолекулярного белка подают в промежуточную емкость с целью восстановления гидромодуля с помощью промывочной воды, прошедшей ультрафильтрационную и обратноосмотическую очистку. В промежуточной промывочной емкости суспензию доводят до влажности 90–93 % при том же уровне рН 4,5–4,7 и подают на горизонтальную центрифугу-декантер; твердая фаза после декантирования подается в первую промежуточную емкость первичной стабилизации рН, а жидкая – в начало процесса для смешивания с белым лепестком в первой экстракционной емкости.

На седьмой стадии рН очищенного изолированного белка приводят к щелочному балансу введением в емкость первой стабилизации каустической соды. По достижении рН величины 6–6,5 сырье перегоняют в емкость для модификации белка, и начинается восьмая стадия – процесс ферментации белка, для чего в соевый изолированный экстракт белка вводится ферментативный раствор энзима Bromelain 1500CDU или Bromelain 1200CDU, смешанный с водой в соотношении 1:25, при этом энзим составляет от 0,2 до 1 % от массы белка в емкости для модификации. По мере поступления энзиматического раствора происходит его перекачка: соевый изолированный экстракт и энзим подаются в первую емкость для ферментации; уровень ферментации раствора контролирует автоматическая система в первой емкости ферментации, время нахождения раствора фермента и белка составляет не более 20 мин, после чего раствор автоматически перемещается во вторую емкость для ферментации, где процесс активируют посредством центробежного насоса и внутреннего смесителя лопастного типа.

По достижении времени активации, равного 20 мин нахождения раствора во второй емкости для ферментации, под воздействием энзима марки Bromelain 1500CDU или Bromelain 1200CDU раствор белка и энзима гомогенизируют и подают в зону термического шока на девятую стадию, которую осуществляют при $t = 135–140$ °С в течение 0,2 с с помощью парового теплогенератора.

На десятой стадии изолированный белок подают в вакуумную емкость с системой быстрого охлаждения паров, где резко снижают температуру белка со 140 до 55 °С. Охлаждающая камера сконструирована таким образом, что увеличивает парообразование летучих ароматических веществ, которые и удаляются вместе с паром, проходя через теплообменник-конденсатор трубчато-пластинчатого типа. Все ароматические и несконденсировавшиеся вещества удаляют из системы водно-кольцевым насосом, после чего сырье поступает в буферную емкость перед сушильной камерой.

Одиннадцатый этап – охлажденное сырье поступает на распылительную сушильную установку посредством двухступенчатого насоса высокого давления, который одновременно гомогенизирует белки и подает поток горячего воздуха в распылительные сопла инжектора на головке сушки, с нижней части сушки, при этом в противотоке испаряются молекулы воды; кроме того, башня сушки оснащена лопастями, которые придают потоку воздуха ускорение за счет сужения выходного отверстия из сушильной башни с целью удаления горячего воздуха и частиц белка через циклон, в котором улавливается не менее 99 % изолированного белка, а оставшийся 1 % твердых веществ улавливают с помощью фильтр-мешков; затем высушенный продукт – соевый изолированный белок в порошкообразной форме с содержанием около 5 % влаги – поступает в промежуточный бункер и на последнюю двенадцатую стадию – упаковки [8].

В исследовании [9] для получения соевого белкового изолята из белого лепестка предложен следующий способ: подают сырье с индексом растворимости PDI от 55 до 95 при толщине белого лепестка или его отходов от 0,1 до 1,5 мм, воду и щелочь для получения суспензии соевого белка. Осуществляют водно-щелочную обработку сырья в гравитационном закрученном потоке, при этом сырье, воду и щелочь подают в начало потока. Экстракцию проводят в две стадии при температуре 48–65 °С и рН 6,8–8,8. При индексе растворимости PDI менее 75 после второй экстракции осуществляют обработку суспензии острым паром при температуре 82–102 °С и давлении 2,2–4,0 бара в течение времени, исключая денатурацию белка, а затем резко снижают температуру до 48–65 °С. Отделяют экстракт и осуществляют предварительное смешивание жидкой фазы с кислотой и осаждение белков при значении рН, соответствующем изоэлектрической точке соевых белков. Отделив сыворотку, промывают осажденные белки. Жидкую фазу, образующуюся в процессе выделения белков, используют при обработке и растворении сырья. Затем сушат и упаковывают готовый продукт.

На сегодняшний день альтернативой соевому белку могут быть растительные белки, содержащиеся в злаковых, масличных, бобовых и зерновых культурах, биомассе зеленых растений, орехах.

В работе [10] предложен способ получения белка из гороха под ультразвуковым воздействием. Схема реализации данного способа включает измельчение гороха (например, посредством зернодробилки), смешивание образовавшейся субстанции (гороховой муки или гороховой каши) с водой до получения суспензии. На получившуюся суспензию воздействуют импульсными ультразвуковыми колебаниями с частотой 15–20 кГц в течение 1–3 ч одновременно с ее перемешиванием. Белок под

воздействием ультразвуковых колебаний постепенно отделяется от твердой фазы и, растворяясь, переходит в дисперсионную среду. Соответственно, количество белка в дисперсионной среде повышается. Использование импульсного ультразвукового воздействия позволяет снизить энергопотребление по сравнению с непрерывным ультразвуковым воздействием при сохранении выхода готового продукта.

Техника текстурирования белков [11] (в частности, способом «мокрого формования волокон» с целью получения продуктов с волокнистой структурой, предназначенных для производства аналогов мяса скота и рыбы) применялась ко многим растительным источникам.

Исторически достоверно, что первые белки, использовавшиеся в качестве аналогов мяса, были экстрагированы из сои и пшеницы. После этого соя стала основным источником для производства указанной продукции. Белки бобовых растений, таких как горох и конские бобы, также были предметом изучения как в плане их выделения, так и в плане текстурирования.

Несмотря на успешные результаты ряда исследований, высокая стоимость продукции на основе белков гороха лимитирует их реализацию рамками специфических рынков, таких как рынок диетических продуктов. Этот относительный провал связан, в частности, с тем, что существующие способы формования волокон являются сложными и дорогостоящими, а волокна, полученные этими способами, не отличаются высокими органолептическими свойствами. Основная трудность, традиционно возникающая при текстурировании композиции белков гороха, заключается в том, что она должна быть обогащена белком более чем на 50 %, чтобы ее можно было текстурировать. Таким образом, для указанной сферы применения лучше всего выбирать изоляты белка гороха с общим содержанием белка 90–95 %.

Кроме того, механические свойства, а также водоудерживающая способность полученных волокон зачастую далеки от тех характеристик, которые требуются для имитирования традиционных волокнистых продуктов, таких как мясо и рыба.

В целях устранения указанных недостатков был предложен целый ряд способов, направленных на текстурирование либо только одних белков с применением техники сухого формования (прядения) или формования (прядения) из полурасплава, либо белков гороха в виде смеси с другими белками или полисахаридами. Одним из первых был разработан способ текстурирования только одних белков из полурасплава, который предусматривает повторное растворение осажденных белков с последующим пропуском их через матрицу в ванну для осаждения.

Полученный волокнистый материал подвергается затем повторной обработке путем его уплотнения, нанесения покрытия и варки.

Данный способ требует дорогостоящего исходного материала – белковых изолятов, а также значительных начальных капиталовложений в оборудование для уплотнения, нанесения покрытия и варки.

Самым перспективным способом остается экструзионная варка белков, т.е. непрерывная варка кондиционированного белкового материала с целью получения «пластичной» массы путем осуществления стадий нагревания, воздействия давлением и механическим усилием сдвига. В дополнение к его текстурирующей способности способ экструзионной варки позволяет получить белки с такими важными свойствами, как уменьшение растворимости, улучшение перевариваемости, а также обеспечивает инактивирование нагревом чувствительных к температуре ингибиторов роста, частичную сушку белков и, в большинстве случаев, снижение их микробной нагрузки [11].

Однако существует целый ряд лимитирующих факторов, которые отрицательно влияют на процесс текстурирования белков гороха. Так, слишком высокое содержание жира в экструдированной белковой фракции на практике требует большего усилия сдвига (и, следовательно, больших энергозатрат) для получения промышленно приемлемого результата.

Традиционно считается, что содержание жира более 3 % препятствует процессу текстурирования в ходе экструзии. Например, приложение только дополнительной тепловой и механической энергии способно обеспечить получение приемлемого продукта в том случае, если содержание жира не превышает 7 %, в противном случае качество текстурированных продуктов крайне быстро ухудшается.

Другое техническое решение [11] заключается в текстурировании белков гороха вместе с полисахаридами, такими как крахмалы.

Указанное решение описывается как способное обеспечить:

сокращение стоимостных затрат за счет введения несколько меньшего количества белков и снижения тем самым трудоемкости процесса текстурирования сырья по сравнению с белковыми изолятами;

повышение посредственной водоудерживающей способности, присущей волокнам, полученным из одних только белковых изолятов, добавлением крахмала. К тому же функциональные свойства крахмала позволяют существенно улучшить характеристики волокон (в частности, их влагосодержание).

Однако наличие слишком большого количества крахмала, равно как и слишком большого количества жира, вместе с белками, подлежащими текстурированию, приводит к блокированию взаимодействий, без которых не могут быть получены хорошие текстурирующие свойства для

имитирования продуктов, или к образованию мостиков между молекулами белков. Более того, крахмал присутствует в зернах в нерастворимой форме. Гранулы крахмала, которые достигают размеров до 40 мкм, могут модифицировать реологические характеристики белков гороха и, следовательно, условия текстурирования этих белков. И, наконец, хотя введение крахмала в волокна растительных белков позволяет улучшить текстуру экструдированных продуктов за счет повышения их водоудерживающей способности и умеренного снижения механической прочности, эффект становится особенно заметным только после клейстеризации (желатинизации) крахмальных зерен. Однако набухание крахмальных зерен в процессе клейстеризации может вызвать весьма значительное загустевание консистенции экструдированного материала, что сильно осложняет выполнение операций экструзии. В связи с этим рекомендуется выполнять экструзию при значениях рН ниже 12,5 в присутствии немодифицированных зерен крахмала, а клейстеризацию проводить только на готовом продукте после введения связующего вещества. Чтобы обеспечить ожидаемую механическую прочность, крахмал необходимо вводить в количестве 10–30 %.

Экструзия одних только белков гороха для получения приемлемых текстурированных продуктов малоэффективна, и технические решения направлены скорее на объединение белков гороха с полисахаридами (такими как крахмал) или другими белками. Качество композиций и, следовательно, качество полученных текстурированных белков гороха напрямую зависит от рабочих режимов, применяемых для их производства.

На функциональные свойства текстурированных белков оказывают влияние уровень влагосодержания, скорость, температура экструзии: повышение влагосодержания индуцирует увеличение плотности полученных продуктов и биодоступности лизина, но ухудшает их водоудерживающую способность. Увеличение скорости экструзии дает обратный эффект.

Температура оказывает прямое влияние на плотность и биодоступность лизина текстурированных продуктов в обратно пропорциональной зависимости.

Предложенный в работе [11] способ включает в себя:

приготовление муки путем измельчения сухого гороха, предварительно подвергнутого лущению, сортировке, бланшированию и очистке от пыли;

суспендирование гороховой муки в воде;

фракционирование полученной суспензии для выделения богатой белками фракции;

выделение белкового компонента из указанной фракции методом термической флокуляции при изоэлектрическом рН белков и температуре от 40 до 70 °С в течение 10–30 мин;

центрифугирование осажденной смеси в центробежном декантаторе или пластинчатом сепараторе для осаждения растворимых белков;

разбавление осадка водой до достижения содержания сухих веществ в количестве 15–25 %;

корректировку рН раствора до значения 7–7,5;

тепловую обработку осадка, ресуспендированного в воде, при температуре 75–95 °С в течение 10 мин – 1 ч;

гранулирование и сушку раствора в распылительной башенной сушилке;

извлечение полученной таким путем гранулированной композиции белков гороха.

На первой стадии способа мука, полученная из гороха, подвергнутого предварительному лущению, сортировке, бланшированию, очистке от пыли и измельчению, суспендируется в воде.

Величина рН раствора не является лимитирующим фактором, но не выбирается для корректирования рН суспензии, т.е. процесс протекает при рН в диапазоне от 6,2 до 7. Суспендирование осуществляют при температуре 5–20 °С, предпочтительно – порядка 15 °С, с тем чтобы ограничить рост посторонних микроорганизмов.

На второй стадии выполняют фракционирование указанной суспензии муки в воде с использованием гидроциклонов и центробежных декантаторов для выделения фракции, богатой белками и растворимыми материалами.

На третьей стадии выделяют белки из фракции, содержащей смесь белков и растворимых материалов, осаждением белков при их изоэлектрическом рН с использованием техники мембранного разделения типа ультрафильтрации. Рекомендуются проведение термической флокуляции белков путем установления рН фракции, богатой белками, на уровне, соответствующем изоэлектрической точке (рI) указанных белков, т.е. при рН 4,5.

Затем проводится флокуляция указанных белков при температуре от 40 до 70 °С в течение 10–30 мин. Такой температурно-временной режим позволяет достигнуть выхода от 65 до 85 % экстрагируемых белков / общего белка. Отделение осадка, содержащего растворимые белки, осуществляется в центробежном декантаторе или пластинчатом сепараторе.

Супернатант (надосадочная жидкость) направляется в выпарные установки для концентрирования его до содержания 30–35 % сухих

веществ. После этого осадок разбавляется до содержания сухих веществ от 15 до 25 % с тем, чтобы его можно было подать в распылительные сушильные установки для гранулирования, сушки и кондиционирования.

Величина рН разбавленного раствора корректируется до значений 7–7,5.

Распылительная сушка осуществляется при специфических режимах с целью гранулирования указанных белков гороха. Служащий сушильным агентом воздух на входе имеет температуру 200–250 °С и выходит с температурой от 70 до 90 °С, при этом статический слой на дне башни нагревается воздухом, температура которого составляет 80–90 °С.

На выходе из распылительной сушильной башни продукт проходит над виброкипящим слоем, где он охлаждается до температуры окружающей среды.

После термической флокуляции и перед стадией распылительного гранулирования может проводиться дополнительная тепловая обработка, осуществляемая при температуре 75–95 °С в течение 10 мин – 1 ч. Такая обработка и последующее распылительное гранулирование позволяют получить гранулированную композицию белков гороха.

Полученные текстурированные белки гороха характеризуются влагопоглощением 5–6 г/г и плотностью 80–90 г/л (в идеале 85–90 г/л).

Влагопоглощение текстурированных белков определяется тестированием, которое предусматривает введение 20,0 г образца анализируемых текстурированных белков гороха в условиях перемешивания в 380,0 г питьевой воды температурой 100 °С (перемешивание производится с помощью магнитной мешалки со скоростью 200 об/мин). Затем текстурированные белки гороха оставляют для гидратации в течение 10 мин при температуре окружающей среды, после чего образец извлекается на предварительно отгарированное металлическое сито с размером ячеек 2 000 мкм и дренируется в течение 5 мин.

Рассчитывается количество поглощенной влаги (г/г) по отношению разности (масса регидратированного образца минус масса сухого образца) к массе используемого образца.

Измеряется плотность полученных текстурированных белков. Образец текстурированных белков гороха измельчают и просеивают таким образом, чтобы извлечь фракцию, имеющую размер от 2 000 до 8 000 мкм. Для определения плотности (г/л) измеренная масса текстурированных белков, требуемая для наполнения градуированного цилиндра до отметки 250 мл, умножается на четыре.

Определение структуры текстурированных белков состоит в оценке (сенсорным анализом) волокнистого состояния полученных белков. Формируется комиссия из десяти экспертов, каждый из которых должен

высказать свое мнение относительно структуры представленных ему текстурированных продуктов – является ли она «волокнуистой» или «агломерированной». Сумма оценок, полученных каждым образцом, позволяет сравнивать их между собой с использованием следующей системы обозначений:

«–» – волокнуистая структура отсутствует, агломерированный внешний вид;

«+» – агломерированная структура с наличием коротких волокон;

«++» – волокнуистая структура с короткими волокнами;

«+++» – выраженная волокнуистая структура с длинными и хорошо ориентированными волокнами.

По этой системе текстурированные белки гороха классифицируются как «+++», т.е. они имеют выраженный волокнуистый вид без агломерированной зоны [11].

Авторами работы [12] создан способ получения белка из чечевицы. Чечевица – прекрасный источник пищевого белка, массовая доля которого в семенах составляет 32 %, а соотношение аминокислот превосходит аналогичный показатель для сои.

Белковый комплекс семян чечевицы в фазе зрелости содержит фракции: водо-, соле-, щелочерастворимую в соотношении 1,0:5,9:1,4, при этом превалирует глицининовая (солерастворимая) фракция, доля которой составляет 58,7 % к сумме белков.

Семена чечевицы предварительно измельчают до размеров частиц 100 мкм для создания оптимальных условий экстрагирования белков, затем просеивают для удаления оболочек. Полученную измельченную массу (муку) смешивают с раствором сульфата аммония с массовой долей 0,45–0,55 % в соотношении 0,9–1,1:4,9–5,1 и выдерживают 12–15 мин при температуре 0–5 °С. По истечении указанного времени экстракт отделяют от твердой фракции центрифугированием с последующей декантацией. К твердой фракции повторно добавляют раствор сульфата аммония с массовой долей 2,45–2,55 % и выдерживают в тех же условиях, аналогично отделяя второй экстракт от осадка. К осадку добавляют раствор сульфата аммония с массовой долей 4,95–5,05 %, снова выдерживают в аналогичных условиях и отделяют третий экстракт от осадка центрифугированием с последующей декантацией. Процедуру извлечения белков проводят в общей сложности три раза.

Все три полученных экстракта объединяют и в объединенный экстракт вносят раствор уксусной кислоты с массовой долей 35 % до достижения рН 3,0–3,2.

Ввиду того, что в белковом комплексе зрелой чечевицы количественно превалирует сумма солерастворимой и водорастворимой

белковых фракций, в качестве экстрагента выбирают раствор нейтральной соли, а именно сульфата аммония, так как он не смещает рН среды, не является агрессивным реагентом, содержит неорганический азот в усвояемой форме. В связи с этим отходы производства могут быть использованы в качестве удобрений или в составе рецептур кормопродуктов, поскольку помимо неорганического азота в отходы переходит почти весь крахмал и сопутствующие углеводы, а также витамины и экстрактивные вещества.

Применение на первой стадии экстракции раствора сульфата аммония с массовой долей 0,45–0,55 % обеспечивает эффективное экстрагирование альбуминов и псевдоглобулинов.

На второй стадии используют раствор сульфата аммония с массовой долей 2,45–2,55 % для эффективного экстрагирования средних глобулинов и, наконец, на третьей стадии применяют раствор сульфата аммония с массовой долей 2,45–2,55 % для экстрагирования остаточных белковых фракций. Таким образом достигается избирательное и полное извлечение белковых компонентов чечевицы. При этом практически не изменяется рН среды, в отличие от применения для этих целей гидроксида натрия по прототипу.

Изоэлектрическая точка белков чечевицы находится в пределах 3,0–3,2. При таких значениях рН растворы белков чечевицы минимально устойчивы, белки легко образуют агрегаты, затем хлопья и выпадают в осадок. При рН ниже 3,0 начинается перезарядка функциональных группировок на поверхности белковых молекул, что способствует их переходу в раствор и приводит к потерям белка, снижению выхода конечного продукта. рН выше 3,2 достаточно полного эффекта осаждения белка не дает, что ведет к аналогичным результатам. Рекомендуемый предел рН создается раствором уксусной кислоты с массовой долей 35 %, что приводит к малому его расходованию и практически полному отсутствию дополнительного разведения экстрактов. Полученный осадок промывают водой до рН 6,0–7,0, а затем сушат [12].

Авторами работы [13] предложен способ получения растительного белка из амаранта. Исходное сырье – надземную часть травы – перед загрузкой в экстрактор замачивают в воде при соотношении 1:1–3 по объему и выдерживают при комнатной температуре 1–2 ч. Смесь фильтруют. Набухшее сырье загружают в экстрактор. Ведут процесс непрерывной противоточной экстракции водным раствором гидроксида натрия при рН 8,5–10,0, гидромодуле 1:8–10 и непрерывном возвратно-поступательном движении экстрагента в экстракторе с частотой 1–20 циклов в минуту при температуре 30–45 °С. Время пребывания сырья

в экстракторе составляет 20–40 мин. Осаждение целевого продукта ведут CH_3COOH при pH 3,9–4,5.

Кроме того, в последние годы, с тех пор как были выведены низкоалкалоидные сорта люпина, что сделало возможным его применение в пищевой промышленности, интерес к этой культуре в научных кругах постоянно возрастает [14]. В настоящий момент пригодными для пищевой промышленности считаются сорта с содержанием алкалоидов, не превышающим 0,05 %, в то время как уже существуют сорта с общим содержанием алкалоидов ниже 0,02 %.

Люпин, который называют также «северной соей» из-за его неприхотливости к климатическим условиям, по многим качественным показателям не уступает сое, а в чем-то даже превосходит ее. Так, среднее содержание белка в зернах люпина составляет примерно 35 % (в соевых бобах – около 39 %), а содержание жира значительно ниже (в среднем около 6 % против 20 % в сое).

Люпиновый белок не содержит лактозу и холестерин, в нем отсутствует проламин, вызывающий нарушение обмена жиров и углеводов в тонком кишечнике, а значит, люпин подходит для производства диетических продуктов. Люпиновый белок содержит много минеральных веществ, таких как кальций, калий, магний и железо, а также бета-каротин и витамин В. Это легкоусвояемый белок, качество которого составляет 70,66 ед. (у сои – 69,47).

Отсутствие генномодифицированных сортов выгодно отличает люпин от сои, а возможность выращивать его практически без использования минеральных удобрений делает данную культуру привлекательной для фермерских хозяйств.

В 2014 г. была предложена технология по извлечению белка из люпина и его использованию в качестве пищевого ингредиента [14]. Зерна синего люпина сначала очищают, прессуют, обезжиривают и перерабатывают на хлопья. Затем хлопья помещают в большой резервуар, где их перемешивают с водой до консистенции вязкой кашицы. На различных этапах обработки путем регулирования pH-показателей и температуры извлекаются углеводы и клетчатка до тех пор, пока не остается так называемое люпиновое молоко. При высушивании его до порошкообразного состояния показатель содержания протеина в продукте в некоторых случаях превышает 90 %.

Процесс выделения белкового изолята из люпина может протекать при более высоких значениях pH, что позволяет сократить объемы используемой для осаждения протеина кислоты, а значит, снизить производственные затраты и негативное влияние на окружающую среду, вызванное дальнейшей утилизацией кислоты. Среди прочих факторов,

имеющих экономическое значение, стоит отметить более высокую (в 1,5–2 раза) по сравнению с соей урожайность люпина. По данным четырехлетних сравнительных испытаний, проведенных на Шатиловской опытной станции в Орловской области, средняя урожайность люпина составляет 3,5–4 т зерна с 1 га, тогда как средняя урожайность сои составляет 2 т зерна с 1 га. По оценкам специалистов РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, урожайность люпина может достигать и 5 т с 1 га. В пользу люпина говорят и показатели по сбору белка: в среднем 1,33 т с 1 га у люпина и 0,8 т с 1 га у сои.

Стоит отметить, что за последние годы значительно возросло практическое применение люпинового белка в пищевой промышленности. Благодаря изоляту более высокого качества перспективно и использование люпина при производстве спортивных напитков [14].

Авторами работы [15] также предложен способ получения белковых изолятов из люпина. Семена люпина измельчают и экстрагируют из них алкалоиды сатурированной водой при давлении выше атмосферного, например при 0,2–1,1 МПа, как и в наиболее близком аналоге. В процессе экстрагирования давление периодически (от 2 до 10 раз за цикл) сбрасывают до атмосферного (например, путем разгерметизации экстракционной емкости с последующим восстановлением ее герметичности). Вследствие этого из экстракционной смеси выделяется газовая фаза двуокиси углерода. Образование каждого пузырька газовой фазы в экстракционной смеси приводит к возникновению ударной волны, разрушающей клеточную структуру семян люпина, что снижает их диффузионное сопротивление и вызывает развитие поверхности контакта фаз. В результате интенсификации массообмена в таких условиях полное удаление алкалоидов происходит в среднем в пять раз быстрее, чем в наиболее близком аналоге.

Для выделения белка измельченные семена люпина с разрушенной клеточной структурой экстрагируют водным раствором любой щелочи, например едким натром, при pH 9 и температуре 45° С. Увеличение поверхности контакта фаз и снижение диффузионного сопротивления сырья на этой стадии позволяют извлечь белки почти в два раза быстрее, чем в наиболее близком аналоге (24 мин против 45). Затем белок выделяют из щелочного экстракта изoeлектрическим осаждением так же, как и в наиболее близком аналоге, при pH $4,45 \pm 0,05$. Способ позволяет сократить длительность технологического процесса за счет интенсификации экстрагирования.

Целесообразность использования белков масличных культур в качестве функционального ингредиента обусловлена их высокой массовой долей в семенах и сбалансированным аминокислотным составом. В

различные исторические периоды по объемам промышленного производства в мире ведущие позиции занимал выпуск рапсового, хлопкового, подсолнечного и арахисового белка. Ведутся исследования в области получения белковых продуктов из жмыхов и шротов семян льна, конопли, рапса и других масличных культур [16].

При наличии общих свойств белки каждой масличной культуры характеризуются своими индивидуальными особенностями, в том числе изоэлектрической точкой и фракционным составом, что влияет на технологические приемы их выделения и функциональные характеристики получаемых белковых продуктов.

Авторами работы [17] предложен способ получения белка из семян подсолнечника. Высокая концентрация хлорогеновой кислоты в белковой фракции семян подсолнечника во многих случаях является барьером при использовании белков в пищевой промышленности. Обезжиренная белковая мука, полученная при низких температурах из подсолнечного шрота, имеет светлый цвет. Однако при введении ее в пищевые продукты в нейтральной и щелочной средах образуются комплексы белков с хлорогеновой кислотой и ее производными (от кремового до темно-зеленого и темно-коричневого цвета).

Основной причиной потемнения подсолнечного белка является окисление хлорогеновой кислоты и ее производных уже на стадии извлечения белка из обезжиренных семян растворами щелочей. При взаимодействии янтарной и хлорогеновой кислот образуются хорошо растворимые в воде более полярные комплексы, которые легко удаляются при промывании твердого остатка.

Все известные методы очистки белков от фенольных веществ, в частности от хлорогеновой кислоты, в основном сводятся к промывке растворителями и использованию мембранной технологии. Для получения светлых белковых продуктов предлагаются различные растворители спиртового, солевого, кислотного или щелочного, а также комбинированного типа. Однако в большинстве случаев при их применении происходит либо денатурация белка, либо недостаточное удаление хлорогеновой кислоты и других фенольных соединений, либо снижение пищевой и биологической ценности получаемого белкового продукта, а иногда из-за токсичности применяемого растворителя и невозможности полного его удаления из белкового продукта такой белок опасен для здоровья человека.

Разработан способ получения белкового концентрата из семян подсолнечника методом водной экстракции [17]. Авторы использовали 0,01 и 0,001 н. растворы HCl в температурном диапазоне 20–80 °С. В результате обработки неповрежденных (целых) семян подсолнечника

0,001 н. раствором HCl наибольшее количество хлорогеновой кислоты извлекалось в течение 1 ч (1,5 % на 100 г) при температуре 80 °С. После 6 ч экстракции обнаруживались только ее следы. Было установлено, что температура является главным фактором, влияющим на диффузию. После стока жидкости экстрагированные ядра высушивали при температуре 40–50 °С и затем экстрагировали гексаном масло. Процесс основан на том, что вещества с низкой молекулярной массой, такие как полифенолокси кислоты, моносахариды, минеральные кислоты, пассивно диффундируют через полупроницаемые мембраны в клетках растений, а высокомолекулярные триацилглицериды (ТАГ), белки, крахмал и клетчатка остаются в клетках ядра. Обезжиренная мука содержала 70 % белков.

В предлагаемом способе получения пищевого белкового концентрата из семян подсолнечника проводят:

модификацию белков семян подсолнечника предварительным их проращиванием в течение 3 ч при влажности сырья 60 ± 2 % и температуре 25 ± 1 °С;

сушку при температуре 40–50 °С до влажности сырья $5 \pm 0,5$ %;

измельчение очищенного сырья;

обезжиривание при температуре +4 °С;

сушку до полного удаления растворителя;

повторное измельчение до получения белковой муки;

экстрагирование 2–9%-м раствором янтарной кислоты до содержания в муке хлорогеновой и кофейной кислот не более 0,02 % каждой;

разделение центрифугированием твердой и жидкой фаз;

промывку твердого остатка водой;

обезвоживание сушкой до остаточной влажности 5 %.

Современные методы модификации белков растительного сырья и инактивации содержащихся в них антипитательных соединений основаны на обработке белков ферментными и химическими препаратами. Одним из вариантов ферментативной модификации белков является протеолиз собственными протеиназами, активизирующимися при проращивании семян. При проращивании происходит активация и других ферментных систем, в частности окислительно-восстановительного характера, и, как следствие, изменение содержания в семенах веществ различной химической природы, в том числе фенольных (хлорогеновой и кофейной кислот), обуславливающих цвет получаемых белковых концентратов.

После 3 ч проращивания семян подсолнечника количество хлорогеновой кислоты в ядре семян сокращается на 30–50 %, в то время как лишь незначительная часть белков подвергается протеолизу.

Количество хлорогеновой кислоты уменьшается вследствие включения ее в реакции, способствующие росту растения. Другими словами, значительная часть хлорогеновой кислоты удаляется, тогда как белковый комплекс подвергается минимальным изменениям. При дальнейшем проращивании происходят нежелательные изменения белкового комплекса.

Сушка сырья в мягких условиях при 40–50 °С до влажности $5 \pm 0,5$ % позволяет значительно снизить неизбежную при таком процессе денатурацию белковых молекул.

После удаления масла в зависимости от применяемой технологии в обезжиренных семенах льна [18] (жмыхе или шроте) содержание протеинов может составлять от 25 до 45 %. Протеины семян льна характеризуются сбалансированным аминокислотным составом и высокой питательной ценностью.

Следует отметить преобладание суммы незаменимых аминокислот в белковом комплексе семян льна. Для протеинов семян льна характерен высокий уровень ароматических аминокислот – фенилаланина и тирозина, необходимых для нормального функционирования щитовидной железы и центральной нервной системы.

Соотношение лизин/аргинин для семян льна значительно ниже (0,22–0,25), чем для сои (0,88), что свидетельствует о меньшей атерогенности льняного белка по сравнению с соевым. Низкое значение показателя говорит о положительном влиянии белков льна на состояние сердечно-сосудистой системы [18].

1.3. Получение растительных полисахаридов

Полисахариды – полимеры, состоящие из одного либо пяти-шести различных остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями, образующих линейные, разветвленные или свернутые в α -спираль цепи. Выделяют гомо- и гетерополисахариды [19].

Запасающие полисахариды (крахмал, инулин, фруктан) формируют основу энергетических запасов организма, а структурные образуют клеточные стенки и межклеточное вещество тканей растений.

Полисахариды экстрагируют из воздушно-сухих растений дистиллированной водой, 1%-ми растворами щавелевокислого аммония, соляной кислоты, 25%-м раствором щелочи, осаждают из экстрактов 96%-м этанолом и очищают этанолом, эфиром, ацетоном, переосаждением, диализом или электродиализом. Растительное сырье предварительно обрабатывают 40–60%-ми растворами этанола, удаляя из него экстрактивные вещества и окрашенные молекулы.

Влияние на обмен веществ

Сульфопроизводные крахмала, пектина, целлюлозы при введении крысам с липидемией вызвали снижение ее уровня и просветление сыворотки крови по типу действия гепарина. Крахмал и декстрины кукурузы, риса, пшеницы и картофеля, черного гороха снижают общее содержание холестерина в печени и сыворотке крови крыс. Введение крахмала животным усиливает обмен желчных кислот и способствует усилению синтеза кишечными бактериями рибофлавина, ускоряет превращение холестерина в желчные кислоты. Растительные полисахариды образуют комплексы с белками и липопротеидами плазмы крови, что снижает уровень липемии и степень атеросклероза сосудов [19].

Гетерополисахарид лабазника шестилепестного активировал процессы регенерации и репарации в гепатоцитах экспериментальных животных при различных повреждающих воздействиях, при внутривенном и пероральном введениях.

Существуют данные о влиянии полисахаридов донника на активность системы мембранного транспорта клеток и изменении проницаемости клеточных мембран, повышении активности АТФ-азы.

Влияние на кроветворение

Пектины растений по составу и строению очень похожи на протеогликаны и гликозаминогликаны клеток крови и в растениях выполняют сходные функции – возможно, стимулируют рост клеток и биосинтез молекул. Попадая в организм высших животных, такие молекулы способны стимулировать процессы кроветворения.

Полисахариды растений активируют функции зрелых клеток иммунной системы и стимулируют гемопоэз у здоровых, анемичных и облученных животных в костном мозге и в селезенке, воздействуя на миелоидный, эритроидный и лимфоидный ростки кроветворения, увеличивают количество эритробластических островков в костном мозге, эритроцитов и гемоглобина в крови [19].

Действие на иммунную систему

Полисахариды растений усиливают резистентность клеток и тканей животных, стимулируют фагоцитоз, увеличивают количество иммуноглобулинов в крови, активируют реакцию розеткообразования. Внутривентральное введение гетерополисахарида животным усиливает у них гуморальный иммунный ответ на эритроциты барана, но не влияет на его развитие, что опосредуется гуморальными факторами, вырабатываемыми клетками селезенки.

Полисахариды растений семейств *Asteraceae*, *Tiliaceae* индуцируют появление гуморальных иммуностимулирующих веществ в сыворотке крови и надосадочной жидкости клеток тимуса и селезенки.

Растительные гетерополисахариды, связанные с эритроцитами, вводимыми в организм крыс с иммерсионным охлаждением, усиливают функции макрофагов и нейтрофилов и ускоряют восстановление организма пораженных животных. Аналогичным образом на животных, подвергнутых охлаждению, действуют полисахариды ромашки аптечной [19].

Введение растительных полисахаридов животным с асептическим воспалением и ожоговыми ранами стимулирует иммунную систему путем активации макрофагов и нейтрофилов, стимуляции фагоцитоза, синтеза и выделения сигнальных молекул, запускающих процессы активизации Т- и В-лимфоцитов, лимфоцитарных плазматических клеток селезенки, а также повышающих клеточность селезенки, тимуса, костного мозга и увеличивающих количество лимфоидных фолликулов в структуре селезенки [19].

Усиление фагоцитарной активности

Полисахариды донника и женьшеня стимулируют фагоцитоз *in vitro* на крови мышей и на крови человека.

Повышение фагоцитарной активности полиморфноядерных лейкоцитов и макрофагов под влиянием полисахаридов усиливает резистентность мышей к туберкулезной и кишечной палочкам. Полисахариды защищают животных от данных инфекций в среднем на 30–60 % (процент выживаемости). Таким образом, установлена активация эффекторных функций полиморфноядерных лейкоцитов и макрофагов под действием полисахаридных препаратов, полученных из культуры тканей женьшеня.

Как сами полисахариды растительного происхождения, так и извлекаемые из растений белково-полисахаридные комплексы (протеогликаны и гликопротеины – смешанные белково-полисахаридные полимеры, в которых полипептидные цепи ковалентно присоединяются к полисахаридным цепям, образуя достаточно прочные связи, с трудом подвергающиеся гидролизу) обладают весьма высокой ранозаживляющей активностью. Они стимулируют фагоцитарные функции макрофагов и нейтрофилов, пролиферацию и дифференцировку лимфоцитов и лейкоцитов, рост и развитие клеток соединительной ткани, синтез ими молекул и волокон [19].

Протекторный эффект

Полисахариды, вводимые животным, подвергнутым воздействию различных доз облучения, способствуют активизации миелоидного, эритроидного и лимфоидного ростков кроветворения в костном мозге и селезенке. При малых дозах облучения кроветворные функции практически полностью нормализуются под действием полисахаридов растений.

Полисахариды проявляют протекторную активность при различного рода облучении, включая действие ионизирующей радиации. Так, крахмал и декстрин увеличивали среднюю продолжительность жизни белых мышей, облученных сублетальными дозами рентгеновских лучей [19].

Повышение устойчивости к интоксикации

Пектины различного происхождения связывают ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} *in vitro* у морских свинок, резко увеличивая их экскрецию через кишечник, и снижают интоксикацию. Установлены антидотные свойства пектина подсолнечника при отравлениях кобальтом и стронцием.

Противоопухолевый эффект

Противоопухолевая активность отмечена у полисахаридов золотарника, щавеля, клевера, молодых побегов бамбука, а также растений семейств *Rosaceae* и *Asteraceae*.

Отмечается активирующее влияние полисахаридов женьшеня на свойства макрофагов, нейтрофилов и цитотоксических лимфоцитов. Рост опухолей при этом замедляется, происходит процесс стабилизации и в некоторых случаях уменьшение опухоли [19].

Противоязвенный эффект

Полисахарид плантаглюцид, выделенный из растений подорожника, используется для лечения язвы желудка и двенадцатиперстной кишки.

Противовоспалительный эффект растительных полисахаридов реализуется за счет изменения проницаемости сосудистой стенки в очаге воспаления, активации фагоцитоза, ферментной активности фагоцитов и увеличения их количества. Полисахариды активируют процессы синтеза, что ускоряет восстановление структуры ткани в очаге воспаления, а также усиливают антиоксидантную активность клеток и тканей за счет активации ферментных систем. Отмечается высокая противовоспалительная активность сульфатированных пектинов растений, каррагинана, ламинарида, уменьшающих отек и вызывающих активную пролиферацию клеток синовиальной и коллагеновой ткани [19].

Таким образом, растительные полисахариды оказывают все-стороннее воздействие на организм. Разнообразие сфер их применения объясняется тем, что они действуют на центральные регуляторные

механизмы, направлены на мобилизацию защитных реакций организма, способствуя восстановлению его нормального состояния – гомеостаза.

1.3.1. Производство целлюлозы

Целлюлоза представляет собой ценное сырье для химической промышленности и производства энергии. Количество применяемых в промышленности и новых разрабатываемых лабораторных и полужаводских методов выделения целлюлозы из древесины и однолетних растений продолжает расти. Все способы получения целлюлозы основаны на удалении из целлюлозосодержащего сырья лигнина при использовании различных химических реагентов.

Первым запатентованным способом считается натронный способ получения целлюлозы из соломы (1853 г., Меллье, Франция), заключающийся в варке сырья в 3%-м растворе каустической соды в герметически закрытых вращающихся варочных котлах при температуре около 150 °С. Почти одновременно, в 1853–1854 гг., англичанин Уатт и американец Барджесс запатентовали получение целлюлозы аналогичным способом из древесины.

Азотнокислый способ был открыт раньше (1838 г.) французским химиком Ансельмом Пайя, который получил прочный волокнистый композит обработкой различных растительных тканей поочередно растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. По мнению отечественного ученого В.М. Никитина, данный способ подходит для выделения целлюлозы из лиственной древесины и травянистых растений, в том числе из соломы злаков [20].

Промышленное значение в производстве целлюлозы имеют лишь некоторые виды растений. Из хвойных пород древесины чаще используются ель, сосна, пихта, лиственница, из лиственных – тополь, осина, береза, бук, эвкалипт. Перерабатывают также солому культурных злаков – ржаную, пшеничную, рисовую, кукурузную. В странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки для производства целлюлозы используют бамбук, тростник и багассу (отжатые после экстракции стебли сахарного тростника). К недревесному сырью относятся также хлопок, лен, конопля, джут. Их перерабатывают главным образом в виде текстильных отходов [21].

Предложенный в работе [22] способ получения целлюлозы заключается в варке древесной щепы при гидромодуле 5–15, температуре 98–100 °С, при интенсивном перемешивании и атмосферном давлении в смеси, содержащей 3,0–5,6 мас.% пероксида водорода и 15,0–25,0 мас.% уксусной кислоты в присутствии 0,5–1,0 % от массы щепы катализатора диоксида титана. Продолжительность варки составляет 2,5–3,5 ч с

последующим выделением целевого продукта. Данный способ повышает экологическую безопасность процесса и упрощен за счет использования инертного катализатора диоксида титана при сохранении высокого выхода и требуемого качества целлюлозного продукта.

Авторы работы [23] предложили способ получения целлюлозы, которая может использоваться в целлюлозно-бумажной и химико-фармацевтической промышленности, в технике (как сорбент и фильтрационный материал), а также в качестве сырья для производства биотоплива. Для получения целлюлозы щепу березы варят в растворе, содержащем 15,0 мас.% муравьиной кислоты, 1,0–3,0 мас.% пероксида водорода, в присутствии катализатора – диоксида титана в количестве 1,0 % от массы абсолютно сухой древесины. Процесс ведут при непрерывном перемешивании, гидромодуле 1:6, температуре 80–90 °С в течение 2 ч с последующей отбелкой раствором, содержащим 2,0–4,0 мас.% гидроксида натрия и 1,0–2,0 мас.% пероксида водорода, и при гидромодуле 1:8, температуре 90 °С в течение 1–2 ч с последующим выделением целевого продукта. Предложенные условия обеспечивают повышение экономичности способа, улучшение экологичности процесса и повышение выхода целлюлозного продукта с высоким содержанием целлюлозы за счет использования нетоксичного твердого катализатора – диоксида титана.

В последние годы возрос интерес к получению целлюлозы из нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья, такого как однолетние и многолетние травянистые растения. В связи с этим предпринимаются попытки найти новые, более выгодные и экологически безопасные способы получения целлюлозы, пригодной для химической переработки [24].

Так, авторами работы [25] предложен способ получения целлюлозы для последующей химической переработки из травянистых растений, таких, например, как лен-долгунец, лен-межеумок, лен-кудряш, лен-зеленец, конопля, рапс, камыш, подсолнечник, мискантус, донник, люцерна, клещевина, топинамбур и т.д. Сырье предварительно замачивают в варочном растворе, который готовят на воде с содержанием 10–60 г/дм³ гидроксида натрия и 0,2–0,8 г/дм³ поверхностно-активного вещества (ПАВ) в течение 15–60 мин при температуре 90–100 °С. Гидравлический модуль равен 1:(10÷20). Пропитанное варочным раствором целлюлозосодержащее сырье поступает в разогретый до температуры 80–100 °С двухшнековый аппарат, на валах которого размещают чередующиеся нагнетательные шнековые и измельчающие кулачковые насадки, смещенные одна относительно другой с образованием винтового канала. После термомеханохимической активации переработанную пульпу

перекачивают массонасосом в центрифугу для удаления с волокна веществ, растворимых в воде и сорбированных в процессе варки волокном, путем отжима и промывки. Промывку проводят двукратную: сначала горячей (70–90 °С), затем теплой (30–40 °С) водой. Промытая целлюлозная масса выводится через разгрузочный канал центрифуги и транспортируется на отбелку в отбельные башни. Отбелку целлюлозы проводят раствором перекиси водорода с концентрацией 5–10 г/дм³ при температуре 85–95 °С в течение 90 мин и гидравлическом модуле 1:(10–20). Промывку от отбельного раствора проводят так же, как и промывку после щелочной термомеханохимической активации.

Использование на второй ступени обработки целлюлозосодержащего сырья двухшнекового аппарата обуславливает механическое измельчение целлюлозы и, как следствие, образование большого количества мелкого волокна, которое теряется при последующей промывке.

В работе [24] предложен способ получения целлюлозы из мискантуса для химической переработки. Он включает приготовление сечки из мискантуса, загрузку емкости сечкой, заполнение ее жидкой фазой, нагрев водной фазы, двухступенчатую делигнификацию, последующее отделение жидкой фазы от твердого остатка, промывку и отбелку в несколько этапов, один из которых содержит первую и вторую щелочно-пероксидную ступени отбелки. Предгидролиз сечки проводят при температуре 125–135 °С в течение 60–90 мин водой или водным раствором кислых солей сернистой кислоты в присутствии ПАВ, гидролизат отделяют от твердого остатка и выполняют обработку твердого остатка отработанным щелочным фильтратом от второй щелочно-пероксидной ступени отбелки при температуре 95–115 °С в течение 30–40 мин в присутствии смачивателя. Затем отработанный раствор выводят из емкости вытеснением варочным раствором и осуществляют первую ступень делигнификации твердого остатка гидроксидом натрия с расходом 4–6 % от массы абсолютно сухой сечки при температуре 120–140 °С в течение 120–180 мин, отделяют жидкую фазу от твердого остатка и проводят вторую ступень делигнификации пероксидно-щелочным раствором с расходом 3–5 % пероксида водорода и 2,5–4 % гидроксида натрия от массы абсолютно сухого твердого остатка при температуре 95–120 °С в течение 180–240 мин. После этого отработанный раствор выводят из емкости, целлюлозу промывают, сортируют и отбеливают по бесхлорной технологии с отделением фильтрата от второй щелочно-пероксидной ступени отбелки.

В качестве кислых солей сернистой кислоты используют гидросульфит калия, гидросульфит натрия или гидросульфит аммония в количестве 0,5–0,9 % от массы абсолютно сухой сечки мискантуса.

В качестве ПАВ применяют ОП-7 или ОП-10, представляющие собой продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена, в количестве 0,025–0,08 % от массы абсолютно сухого мискантуса.

В качестве смачивателя используют поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль и полиакрилат натрия в количестве 0,02–0,04 % от массы абсолютно сухой сечки мискантуса. Чтобы ускорить деструкцию гемицеллюлоз и усилить их растворение в процессе щелочной делигнификации, проводят предварительный гидролиз целлюлозо-содержащего сырья в кислой среде при повышенной температуре. Применение предгидролиза позволяет получить целлюлозу с пониженным содержанием гемицеллюлоз и увеличить ее реакционную способность. Способ щелочной варки с предгидролизом обеспечивает выработку вязкой целлюлозы с очень высоким содержанием α -целлюлозы (94–97 %), равномерным молекулярно-массовым распределением, низкой вязкостью и низкой средней степенью полимеризации. Такая целлюлоза пригодна для переработки в высокопрочные кордные волокна.

1.3.2. Производство пектиновых веществ

Основную группу энтеросорбентов составляют пищевые волокна – неперевариваемые в тонкой кишке некрахмальные полисахариды, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза, пектины, камеди, слизи.

Дефицит в рационе пищевых волокон (балластных веществ) отрицательно сказывается на здоровье человека, снижает сопротивляемость организма неблагоприятному воздействию окружающей среды и является фактором риска развития таких заболеваний, как колоректальный рак, синдром раздраженной толстой кишки, гипомоторная дискинезия толстой кишки с синдромом запоров, дивертикулез, аппендицит, грыжа пищевого отверстия диафрагмы, желчнокаменная болезнь, сахарный диабет, ожирение, атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, гиперлипидемия, варикозное расширение и тромбоз вен нижних конечностей [25, 26]. Пищевые волокна устойчивы к действию ферментов желудка и тонкой кишки и подвергаются бактериальной ферментации в толстой кишке.

Водозадерживающие, ионообменные и адсорбционные свойства волокон обусловлены наличием в их молекуле гидроксильных и карбоксильных групп.

Особая роль среди пищевых волокон отводится пектиновым веществам. Главным физиологическим свойством пектина, определяющим его использование в производстве диетических продуктов питания, является его способность связывать и выводить из организма тяжелые металлы и радионуклиды.

Механизм действия пектина в отношении выведения металлов следующий. Попадая в желудочно-кишечный тракт, пектин образует гели. При разбухании масса пектина обезвоживает пищеварительный канал и, продвигаясь по кишечнику, адсорбирует токсичные вещества. В процессе усвоения пищи димертизация пектина способствует превращению его в полигалактуроновую кислоту, которая и соединяется с определенными тяжелыми металлами и радионуклидами, в результате чего образуются нерастворимые соли, которые не всасываются через слизистую и выводятся из организма [26].

Пектины являются натуральными продуктами и не оказывают токсического действия на организм человека. Основной эффект терапевтического действия пектина связан с особенностями его химической структуры. Полимерная цепь полигалактуроновой кислоты, наличие химически активных свободных карбоксильных групп и спиртовых гидроксильных групп способствуют образованию прочных нерастворимых комплексов с поливалентными металлами, так называемых хелатов, которые и выводят тяжелые металлы и нуклиды из организма. В литературе есть сведения, что при воздействии пектинов происходит повышение антиоксидантной активности крови и тканей печени.

Все схемы получения пектина включают в себя следующие основные стадии:

- подготовку пектинодержающего сырья;
- гидролиз-экстрагирование пектина минеральными или органическими кислотами;
- фильтрование экстракта;
- осветление фильтрата;
- концентрирование экстракта;
- осаждение пектиновых веществ алифатическими спиртами или солями поливалентных металлов;
- очистку пектина;
- сушку, измельчение и смешивание пектина с сахаром до стандартного градуса прочности.

Сырье для пектинового производства должно содержать минимальное количество восстанавливающих сахаров, поскольку при реакции с аминокислотами образуются окрашенные продукты (меланоидины). При использовании в пищевой промышленности содержание балластных веществ в сухом пектине не должно превышать 30 %, а для изготовления лекарственных препаратов чистота пектина должна быть гораздо выше. Наличие балластных веществ в пектинах снижает их студнеобразующие свойства и ухудшает комплексообразование. Поэтому

перед извлечением пектиновых веществ производится экстрагирование водорастворимых компонентов.

Основным процессом при производстве пектинов является экстрагирование. Экстрагирование включает в себя стадии кислотного гидролиза протопектина и молекулярной диффузии растворившегося пектина из частиц сырья в экстрагент. При обработке сырья кислотой протекает три гидролитических процесса: гидролиз солей (пектинатов), гидролиз сложноэфирных связей (деэтерификация) и гидролиз гликозидных связей (деполимеризация).

Последние два процесса являются нежелательными, поскольку ухудшают качество целевого продукта. В связи с этим используются мягкие условия выделения пектиновых веществ.

Низкое содержание ионов кальция, магния и фосфора и достаточно высокая активная кислотность яблочных (0,7–2,2 %) и цитрусовых выжимок обуславливают менее прочные связи протопектина с другими веществами клеточной стенки, чем объясняется возможность извлечения из них пектина при низкой концентрации кислоты (при $pH = 2,0–2,5$ гидролизуется до 95 % протопектина).

Отличительной особенностью сахарной свеклы и, соответственно, свекловичного жома является низкое содержание органических кислот (0,27 мас.% от массы свеклы). Поэтому высокая степень гидролиза протопектина свекловичного жома достигается лишь при достаточно жестких условиях (температура 72–75 °С, концентрация HCl 1,5–1,7 %), что приводит к деполимеризации пектиновых веществ и ухудшению их показателей. Гидромодуль процесса (отношение массы раствора к массе сухого сырья) поддерживают обычно достаточно высоким (от 8 до 30) для создания заданного значения pH среды и обеспечения высокой степени извлечения целевого продукта вследствие совмещения процесса гидролиза и экстрагирования пектиновых веществ. Минимальное значение гидромодуля, при котором создаются условия для эффективного гидролиза для свекловичного жома (влажность 90 %), составляет 7,6, для мандариновых выжимок (влажность 83 %) гидромодуль равен 5,0.

Гидролиз кислотами при повышенных температурах приводит к деструкции пектиновых веществ. Перспективным направлением является ферментативный катализ. Действие на выжимки ферментного препарата целлоксандина (комплекс гемицеллюлаз и целлюлаз), предварительно освобожденного от части пектолитических ферментов, сопровождается расщеплением связей пектиновых веществ с компонентами клеточных стенок и высвобождением малодеградированного пектина. Молекулярная масса полученного продукта в 2–3 раза выше, чем пектина, выделенного

кислотным экстрагированием, и достигает 40 тыс. Да; прочность желе составляет 500–530 мм рт. ст. [26].

Концентрирование экстракта обычно осуществляют упариванием в вакууме. Процесс является достаточно энергоемким. Перспективным способом концентрирования может быть ультрафильтрация. Выделение пектиновых веществ из раствора осуществляют осаждением, или солями металлов (хлорид алюминия), или этанолом. Осаждение пектина спиртом зависит от концентрации последнего. При увеличении концентрации спирта от 40 до 96 об. % чистота пектина (более 85 %) и содержание метоксильных групп снижаются, а выход увеличивается почти в два раза.

Производство пектина из шрота яблок

Скорость экстрагирования пектина существенно зависит от размера частиц твердой фазы. Минимальный размер частиц для яблочного шрота, необходимый для проведения эффективного гидролиза, составляет $(0,2-0,4) \times 10^{-3}$ м.

Предварительной стадией процесса является трехкратная промывка сушеного яблочного шрота водой при температуре 30–35 °С; отработанные выжимки используют на корм животным.

Гидролиз-экстрагирование осуществляют в экстракторе периодического действия водным раствором азотной (соляной) кислоты при следующих условиях: рН 1,5–2,0, температура 70–80 °С, гидромодуль 10–12; продолжительность процесса 3,0–3,5 ч. Экстракт отделяют на прессах (А-экстракт). Шрот повторно загружают в экстрактор и обрабатывают в течение 1,5–2 ч водой при температуре 45–50 °С, гидромодуль 12–14. После отделения раствора его объединяют с экстрактом и дают отстояться в течение 2–4 ч. Среднее содержание сухих веществ в экстракте 1,0–1,2 %, включая 0,3–0,4 % пектиновых веществ. Экстракт сепарируют и фильтруют.

Концентрирование экстракта проводят в двухкорпусных вакуум-выпарных установках при температуре не выше 75 °С до содержания в растворе сухих веществ 6–7 % (рН = 1,7÷2,2), в том числе 2,5–3,5 % пектиновых веществ. После охлаждения раствора до 25 °С пектиновые вещества осаждают трехкратным количеством этанола (90–95 % об.) при рН 1,7–1,9; полученную суспензию разделяют на центрифуге. Коагулят с влажностью 70–75 % направляют в промыватель, где его смешивают с 70%-м этанолом при гидромодуле 8, и полученную суспензию разделяют в центрифуге. Затем пектин промывается этанолом (90–95 об. %) при гидромодуле 8, полученную суспензию также подвергают центрифугированию. Очищенный пектин подается на сушку, которую осуществляют на барабанной вакуум-сушилке при температуре не выше 60 °С в течение 2–3 ч до влажности 8 %. По окончании сушки пектин

измельчают на молотковой дробилке до порошка с размером частиц не более 0,4 мм.

Пектин, полученный из шрота яблок, применяют в основном в кондитерской промышленности для производства зефира, мармелада, желейных конфет.

Для получения высокоэтерифицированного яблочного пектина со степенью этерификации около 80 % условия должны быть следующими:

концентрация экстрагента (соляной кислоты) 0,2 %;

гидромодуль 5,0;

температура 70 °С.

Для получения низкоэтерифицированного пектина (степень этерификации 36,6 %) должны выполняться следующие условия:

концентрация кислоты 0,4 %;

гидромодуль 5;

температура 80–85 °С;

продолжительность процесса 3 ч.

Производство пектина из выжимок цитрусовых плодов

Цитрусовые пектины получают из цедры лимона, мандарина и лайма, иногда апельсина и грейпфрутов. Для получения пектина в основном применяют сушеное пектиносодержащее сырье. Подготовка к процессу экстрагирования сушеного сырья заключается в измельчении и одно- или двукратной промывке водой температурой 10–20 °С [26].

Для гидролиза протопектина используют различные кислоты: соляную, сернистую, серную, азотную, лимонную, уксусную и фосфорную. Наиболее часто применяют серную и сернистую кислоты, обладающие отбеливающим эффектом. Однако использование этих кислот усложняет аппаратное оформление процесса. Поэтому при разработке новых технологий предпочтение отдают азотной или лимонной кислоте.

В зависимости от вида сырья и применяемой кислоты экстрагирование пектиновых веществ выполняют при температуре 70–95 °С, рН 2,2–2,8 в течение 1–2 ч. По окончании процесса проводят разделение твердой и жидкой фаз фильтрованием.

Полученный экстракт очищают механическим сепарированием с последующей фильтрацией пропусканием через активированный уголь. Из осветленного экстракта пектиновые вещества выделяют осаждением алифатическими спиртами (этанолом, изопропанолом) или солями поливалентных металлов (хлоридами алюминия или кальция). При осаждении спиртом пектиновый экстракт предварительно концентрируют в вакуум-выпарных аппаратах до содержания 6–7 % сухих веществ. При осаждении солями металлов экстракт нейтрализуют до рН 6–7, используя, как правило, гидроксид аммония.

Осадок пектина отделяют от маточного раствора либо фильтрацией с последующим прессованием, либо центрифугированием. Пектиновый коагулят измельчают и отправляют на очистку для снижения зольности готового продукта и получения пектина с требуемыми показателями.

Очистка пектина заключается в его двух- или трехкратной промывке спиртом различной концентрации либо очистке по следующей схеме:

мягкая деэтерификация смесью спирта с минеральной кислотой;
промывка концентрированным спиртом (94–96 об. %);
забуферивание пектина смесью спирта и щелочи.

Очищенный пектин сушат до кондиционной влажности при температуре не выше 60 °С, измельчают до порошка с размером частиц 250 мкм и просеивают.

Производство пектина из свекловичного жома

Подготовка сырья (свекловичного жома) заключается в удалении сахара, ароматических, красящих веществ, солей и др. Сушка должна проводиться при мягких температурных режимах. Конечная температура теплоносителя не должна превышать 140–150 °С.

Гидролиз-экстрагирование жома ведут раствором 1,1–1,5%-й соляной кислоты (рН 0,6–0,8) при гидромодуле 15–16, температуре 70–76 °С в течение 2–2,5 ч при периодическом перемешивании в вертикальном экстракторе. Степень экстрагирования составляет 52 %. Экстракт отфильтровывают, жом заливают водой температурой 65–70 °С и выдерживают 40 мин, после чего раствор отфильтровывают и объединяют с первым экстрактом. Экстракт представляет собой прозрачную жидкость светло-серого цвета, содержит 0,5–0,8 % пектиновых веществ и имеет плотность 1,01–1,02, рН 0,6–0,7. Отработанный жом, нейтрализованный аммиачной водой, направляют на корм скоту.

Пектиновый экстракт после отстаивания и охлаждения подают в осадитель. Осаждение пектина осуществляют хлоридом алюминия (после нейтрализации 25%-м раствором гидроксида аммония) при рН 6,0–6,5 и температуре 30–35 °С. Пектино-алюминиевый коагулят представляет собой осадок темно-серого цвета с влажностью после фильтрации 97–98 %. Коагулят отпрессовывают до влажности 73–75 %, измельчают на молотковой дробилке и направляют на очистку.

Очистка продукта состоит из четырех стадий промывки коагулята спиртовыми растворами. На первой стадии продолжительностью 25–30 мин соотношение коагулята и этанола (94–96 об. %), содержащего 7,2 % соляной кислоты, составляет 1:2,5. На второй стадии продолжительностью 15 мин соотношение этанола (94–96 об. %) и коагулята 1:4. На третьей стадии используют 70%-й этанол и на четвертой – 94–96%-й этанол, содержащий

0,4–0,75 % гидроксида аммония, в соотношении 1:3,5 (продолжительность 15 мин).

Производство пектина из тыквенного жома

Свежеприготовленный тыквенный жом нестабилен: ферментативные процессы разложения протопектина в течение суток делают его непригодным для получения пектина высокого качества. Отсюда вытекает необходимость и исключительная важность консервирования сырья.

Разработан способ и регламент получения высокоэтерифицированного (степень этерификации > 50) пектина из жома тыквы, основанный на кислотном гидролизе [25]. Полученный данным способом тыквенный пектин обладает хорошими физико-химическими показателями, и его выход составляет 7–10 %. Кроме того, тыквенный пектин содержит рамнозу в количестве 3 %, и его особенностью является большое количество нейтральных сахаров. Если в яблочном промышленном пектине их 29 %, то в тыквенном только глюкозы содержится 35 %.

По реологическим характеристикам тыквенный пектин близок к цитрусовому пектину быстрой садки.

Современные технологии производства пектина могут принципиально различаться по способу ведения процесса, уникальным приемам экстракции (ультразвук, замораживание, электрическое поле) и аппаратному оформлению (от использования типового оборудования до применения специально разработанной аппаратуры) [26].

1.3.3. Производство инулина

Перспективным для использования в производстве продуктов здорового питания является инулинсодержащее растительное сырье.

Инулин $(C_6H_{10}O_5)_n$ – органическое вещество из группы полисахаридов, которое состоит из остатков β -D-фруктофуранозы (~95 %), α -D-глюкопиранозы (~5 %) и представляет собой цепь из 30–40 фуранозных остатков, соединенных $\beta(2\rightarrow1)$ -гликозидными связями (рис. 1).

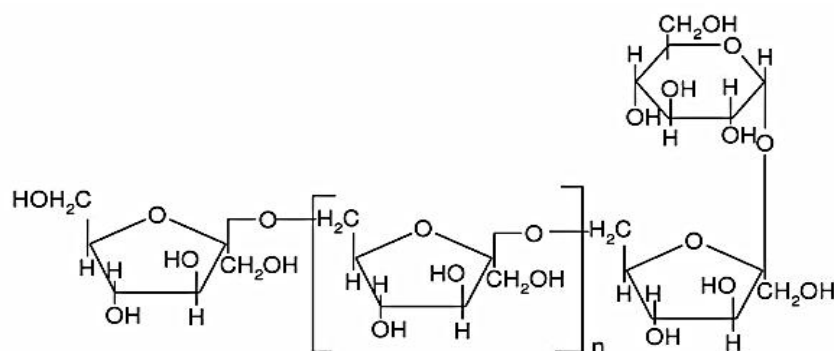


Рис. 1. Структурная формула инулина

Инулин относится к запасным углеводам и встречается во многих растениях, в основном сложноцветных. В настоящее время известно более 350 видов растений, содержащих инулин. Концентрация инулина зависит от вида и условий хранения растения после сбора.

Поскольку инулин является диетическим волокном и не адсорбируется в желудочно-кишечном тракте человека, а ферментируется облигатной микрофлорой, его применение в составе пищевых продуктов обеспечивает следующие оздоровительные эффекты:

- создаются благоприятные условия для роста и развития кишечной микрофлоры, а также появляется устойчивость к бактериальной и вирусной инфекциям;

- повышается чувствительность к гормону инсулину, что способствует снижению уровня сахара в крови и нормализации обмена веществ у лиц, страдающих сахарным диабетом;

- предотвращается развитие ожирения, атеросклероза сосудов;

- повышается функциональная активность печени;

- обволакивающее действие инулина обеспечивает защиту слизистых оболочек желудка и кишечника от механического раздражения [27].

Инулин относится к функциональным ингредиентам. В России потребность в инулине для производства продуктов диетического лечебного и диетического профилактического назначения оценивается в 15 тыс. т/год [28]. В связи с этим актуальны исследования в области разработки новых и совершенствования существующих способов производства инулина.

Определение перспективных направлений исследований в области создания инновационных технологий невозможно без изучения и систематизации существующих отечественных и зарубежных способов производства инулина, включающих в себя подготовку растительного сырья к экстрагированию, экстрагирование инулина, очистку экстракта, выделение инулина в концентрированном виде и сушку.

Различия между известными в настоящее время способами производства инулина заключаются в выборе режимов предварительной подготовки инулинсодержащего сырья, вида экстрагента и способов экстрагирования, способов очистки экстракта и получения готового продукта. Значительное количество способов производства инулина основываются на использовании свежесобранного очищенного и вымытого сырья. Запатентован ряд способов, предусматривающих экстрагирование инулина из растительного сырья, стабилизированного путем его предварительной сушки [29, 30]. В большинстве способов экстрагирование инулина проводится при повышенных температурах водой или солевыми растворами [28]. Ряд технологий предусматривает экстрагирование

органическими растворителями при низких температурах. В некоторых запатентованных способах экстрагирование заменено на процесс отделения инулинсодержащего сока с применением физико-механических методов. Ряд способов предусматривает проведение в процессе экстрагирования дополнительных операций, таких как бланширование растительного сырья, обработка ультразвуком или ферментами.

Очистка инулинсодержащего экстракта и получение конечного продукта проводятся с использованием активированного угля, карбоната кальция, фосфорной кислоты, ионообменных смол ультра- и нанофильтрацией, а также хроматографическими методами. Для осаждения инулина из инулинсодержащего экстракта используются водные растворы этилового спирта различной концентрации. Перед этапом сушки инулин выделяют кристаллизацией, фильтрацией и концентрированием экстракта, осаждением и фильтрацией [28].

Г.Б. Городецкий [27] запатентовал способ, предусматривающий экстрагирование инулина горячим солевым раствором с последующей фильтрацией инулина и депигментацией полученного экстракта на анионите; концентрирование, осаждение инулина из предварительно нагретого концентрата растворителем (преимущественно этиловым спиртом, взятым в объеме, равном 1,5–2,5 от объема концентрата); фильтрацию, промывку этиловым спиртом и вакуум-сушку.

Зapatентован способ получения инулина из корней одуванчика лекарственного [27], предусматривающий обработку измельченного растительного сырья водой в течение 3–5 сут. Инулин осаждают 96%-м этиловым спиртом при температуре ниже минус 15 °С.

Известен способ, предусматривающий измельчение клубней топинамбура, смешивание с водой в соотношении 1:4, бланширование при температуре 70 ± 2 °С в течение 15 мин, экстрагирование водой с использованием вибрационного воздействия при частоте колебаний 6,6–23 Гц и амплитуде 5 мм в течение 30–60 мин и отделение сока, который подвергают последовательной ультрафильтрации на полуволоконных фильтрах AP-2. Полученный концентрат очищают на ионообменных колоннах до содержания в нем 20–21 % инулина [27].

Разработан способ экстракции инулина из цикория [27]. Процесс включает мойку, измельчение, водную экстракцию, фильтрацию в системе фильтров, ультрафильтрацию и обесцвечивание, нанофильтрацию, концентрирование, обесцвечивание, вторичную фильтрацию, электро-диализ, концентрирование и высушивание распылением.

Зapatентован способ получения высокоочищенного инулина, в соответствии с которым измельченные клубни топинамбура экстрагируются 25%-м водным раствором этанола при соотношении сырья

и растворителя 1:1, температуре 1–4 °С в течение 10 дней [27]. При этом экстрагент подают во время резки, экстракт отделяют, очищают ультрафильтрацией на мембранах УАМ-50 и последовательно на катионите КУ-7 и анионите АВ-17, после чего высушивают.

Известен также способ извлечения инулина из топинамбура, включающий резку топинамбура, обработку ферментом, инактивацию фермента, добавление воды, фильтрование, обесцвечивание с использованием активированного угля, удаление примесей, центрифугирование, удаление белка, осаждение в растворе этанола, центрифугирование, обработку с ионообменной смолой или ультрафильтрацию, концентрирование под вакуумом и распылительную сушку [27].

Учеными Пятигорской государственной фармацевтической академии запатентован способ получения инулина, предусматривающий измельчение клубней топинамбура, отжим сока, добавление кипящей воды (1:1), подогрев до 80 °С, внесение карбоната кальция, фильтрацию, упаривание фильтрата, кристаллизацию при температуре 3–40 °С в течение 5 сут, фильтрование, растворение осадка в горячей воде при 75 °С, фильтрование полученного раствора, очистку анионитом, добавление к элюату оксида алюминия, нагрев при 75 °С в течение 30 мин, добавление карбоната кальция, нагрев, фильтрацию, подогрев фильтрата до 75 °С и повторную фильтрацию под вакуумом через слой оксида алюминия, очистку катионитом, промывку водой, очистку анионитом, обесцвечивание активированным углем, осаждение 96%-м этиловым спиртом, охлаждение до 40 °С, кристаллизацию, растворение осадка горячей водой, двукратное переосаждение 96%-м этиловым спиртом, кристаллизацию, фильтрование, сушку на воздухе при комнатной температуре [28].

В.Д. Артемьевым запатентован способ получения инулина из топинамбура, включающий мойку клубней, их резку в виде чипсов, сушку, измельчение, получение суспензии путем смешивания полученного порошка и воды. Из суспензии экстракцией извлекают инулин, а после экстракции раствор подвергают очистке. Очищенный раствор упаривают до содержания сухих веществ 42–45 %, очищенный и упаренный инулинсодержащий раствор пропускают через нанофильтры с порогом удержания 5 кДа, затем с порогом удержания 6 кДа и отделяют раствор, содержащий инулин с молекулярной массой 5–6 кДа. Полученный раствор инулина подвергают кристаллизации. Кристаллы инулина перемешивают с исходным инулинсодержащим раствором и подвергают сушке [30].

Разработан способ производства очищенного инулина из топинамбура, включающий мойку, обработку перекисью водорода, сушку, экстрагирование горячей водой, фильтрацию, повторное экстрагирование в течение 10 мин, фильтрацию, удаление из экстракта примесей с

использованием известкового молока и фосфорной кислоты. Известковое молоко вносят до рН 11–13, выдерживают при температуре 80–90 °С в течение 20 мин, фильтруют под вакуумом для удаления остатка. Затем вносят фосфорную кислоту до рН 5–7, настаивают при температуре 80–90 °С в течение 20 мин; фильтруют под вакуумом, чтобы получить очищенный маточный раствор, и сушат распылением для получения порошкообразного инулина [28].

Запатентован способ производства инулина из корня цикория, включающий следующие стадии: очистку, резку, сушку при температуре 50–100 °С в течение 0,5–10 ч, дробление, пятикратную экстракцию этиловым спиртом с различной концентрацией (от 10 до 95 %), смешивание экстрактов, фильтрацию, добавление обесцвечивающих компонентов, повторную фильтрацию; концентрацию, фильтрацию, получение фильтрата, сушку под вакуумом до влажности 2–10 % [28].

В работе [31] предложен способ получения инулина из растительного сырья, включающий экстракцию сырья водой, отделение и осаждение целевого продукта путем центрифугирования и упаривания и кристаллизацию готового продукта. В качестве растительного сырья здесь используется топинамбур; экстракцию сырья водой проводят при температуре 65–90 °С противоточным методом с добавлением уксусной кислоты до значения рН 4,5–4,6. Кристаллизацию инулина осуществляют при температуре 8–10 °С в два этапа: на первом этапе в воде, затем, после отделения в виде осадка, сушат и растворяют в 96%-м этиловом спирте при температуре 60–65 °С; на втором этапе спиртовой раствор инулина охлаждают, отделяют инулин в виде осадка и сушат при температуре 35–40 °С [31].

Рассмотренные способы получения инулина из растительного сырья имеют существенные недостатки. Способы, предусматривающие использование воды в качестве экстрагента, характеризуются достаточно низкой концентрацией инулина в экстракте, повышенным расходом энергоносителей в связи с необходимостью создания температурных параметров, обеспечивающих эффективное экстрагирование. Значительных энергозатрат требуют и способы, в которых предусмотрено концентрирование инулинсодержащего экстракта методом выпаривания влаги.

В случае использования органических растворителей, например этилового спирта, процесс многостадийный и достаточно длительный, необходимы дополнительные затраты на организацию пожаро- и взрывобезопасного производства. Обеспечение оптимальных параметров процесса экстракции требует также дополнительных затрат на

использование хладагента. Высокая продолжительность экстракции (до 10 сут) приводит к значительному росту себестоимости готового продукта.

При использовании в качестве экстрагента этилового спирта происходит также частичная потеря инулина, так как последний плохо растворим в спиртовых растворах. Если в качестве экстрагента применяются водные растворы с рН ниже 6,8, потеря инулина может произойти в результате гидролиза. Использование в большинстве способов карбоната кальция для очистки экстракта негативно влияет на качество целевого продукта.

Способы производства инулина из предварительно высушенного растительного сырья, наряду с недостатками, описанными выше, имеют также ряд дополнительных минусов:

предварительный этап сушки свежего сырья приводит к значительному увеличению энергоемкости процесса и, соответственно, к повышению стоимости готового продукта;

в процессе сушки свежего сырья потери инулина увеличиваются;

экстракция инулина из высушенного сырья требует дополнительного времени на его замачивание и существенно усложняет технологический процесс.

Наиболее перспективное направление совершенствования технологии производства инулина из свежего растительного сырья – проведение разработок в области использования электромагнитных полей сверхвысоких частот, инактивирующее воздействие которых на ферментные системы является установленным фактом. Это позволит исключить применение химических реагентов для инактивации окислительных ферментов.

Кроме того, поскольку более высокую эффективность показывают технологии получения инулина из свежесобранного растительного сырья, актуальны исследования по разработке инновационных технологий его подготовки к хранению, обеспечивающих ингибирование нежелательных биохимических и микробиологических процессов, протекающих при хранении и приводящих к потере инулина [28].

1.3.4. Получение крахмала

Крахмал – сложный углевод, откладываемый растениями в качестве запасного питательного вещества. Он хорошо усваивается организмом человека. Калорийность 100 г крахмала – 350 ккал. В клетках растений крахмал находится в виде плотных образований, называемых крахмальными зёрнами. Крахмальные зёрна различных растений характеризуются определенной формой, строением, размерами. По этим признакам можно установить вид крахмала. Крахмал –

природный полимер, молекула которого состоит из остатков глюкозы, т.е. это смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов (рис. 2, 3).

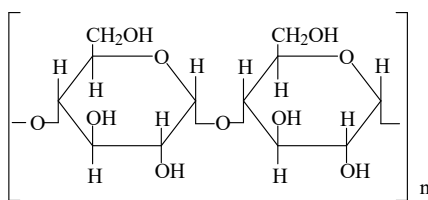


Рис. 2. Фрагмент молекулы амилозы

Амилоза построена главным образом из остатков α -D-глюкопиранозы с 1–4-связями. Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α -1–6-связями. В структуре амилопектина различают центральную цепь с количеством звеньев более 60, несущую остаток глюкозы со свободной восстанавливающей группой, короткие цепи из 15–20 остатков (S-цепи), расположенные на периферии молекулы и внутри нее, и длинные L-цепи, содержащие около 45 звеньев [32–34].

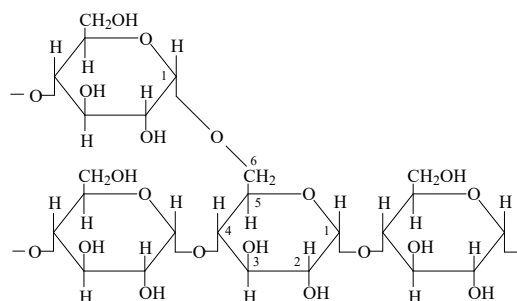


Рис. 3. Участок молекулы амилопектина

Амилоза находится в крахмальных зернах в виде частиц различной степени полимеризации: до 2 000 глюкозных остатков для относительно низкополимерной амилозы и свыше 6 000 остатков для высокополимерной.

Низкополимерная амилоза (легкая амилоза) растворяется в холодной воде, а более тяжелая – в горячей. Растворы амилозы малоустойчивы: при хранении их амилоза быстро выделяется в осадок. Это явление получило название «ретроградация амилозы».

Растворы амилозы различных видов крахмала обладают неодинаковой склонностью к ретроградации. Например, амилоза

просеянного картофельного крахмала ретроградирует значительно быстрее, чем амилоза гречишного и пшеничного. Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития. В среднем крахмал содержит 15–25 % амилозы и 75–86 % амилопектина. В результате селекции выделены сорта растений, крахмал которых обогащен одним из полисахаридов [35].

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

ежегодная возобновляемость и неиссякаемость сырьевых ресурсов для его получения (картофеля, кукурузы, ржи, пшеницы, гороха 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, микробиологического или комбинированного воздействия;

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

возможность использования крахмала для создания новых биodeградируемых материалов;

нетоксичность крахмала и удобство работы с ним как с полимером [36].

Крахмалу свойственно набухание. Это способность медленно и в определенной мере впитывать холодную воду, не растворяясь в ней. Если набухание происходит при повышенной температуре, образуется клейстер [32, 34].

Амилопектины различных видов крахмала неодинаковы по своим свойствам. Например, амилопектин пшеничного крахмала, растворяясь в воде, образует непрозрачную, молочно-белую, пастообразную систему; амилопектин картофельного крахмала – прозрачную, слизистую, желеподобную консистенцию. Эти свойства послужили для разделения видов крахмала на группы по образованию клейстера с различными свойствами:

группа пшеничного крахмала (пшеница, рис, маис);

группа картофельного крахмала (картофель, каштан).

Крахмалопродукты вырабатываются главным образом из кукурузы и картофеля.

Для отраслей пищевой промышленности и рыночного потребления необходим в основном картофельный крахмал, который обладает способностью образовывать прозрачные, невязкие клейстеры без специфического привкуса и запаха [32–47].

Получение крахмала из картофеля

Основными источниками крахмала являются картофель и кукуруза.

Главные преимущества картофеля как сырья для производства крахмала:

возможность получения наибольшего количества крахмала с 1 га посевной площади по сравнению с другими видами крахмалосодержащего сырья, возделываемого в России;

простота и доступность технологии картофельного крахмала;

высокое качество картофельного крахмала, обусловленное его чистотой, большой потенциальной вязкостью, хорошими вкусовыми качествами клейстеров.

При этом картофель как сырье для производства крахмала имеет и недостатки:

большое (в среднем 75 %) количество влаги в клубнях, что делает сырье трудносохраняемым;

заметная убыль крахмала в клубнях даже при хороших условиях хранения, что заставляет перерабатывать картофель в течение, как правило, 120–150 дней и делает производство сезонным;

потребность сохранять в строго контролируемых условиях большое количество семян-клубней (из расчета 1–2 т на 1 га);

большая трудоемкость при выращивании и уборке;

плохая транспортабельность [41, 44].

В работе [48] предложен способ получения картофельного крахмала, предусматривающий измельчение картофеля в картофельную кашку на терках, подачу кашки в сборник и фильтрацию для выделения из нее крупных частиц мезги. Кашку разделяют в гидроциклонах на нерафинированную суспензию и смесь мезги и картофельного сока. Нерафинированную крахмальную суспензию разбавляют водой и рафинируют на дуговом сите с отводом надситового продукта и фильтрованной крахмальной суспензии. Используют дуговое сито с капроновой тканью, имеющей отверстия размером 40–50 мкм. Фильтрацию на нем проводят до содержания в надситовом продукте крахмальной суспензии в количестве 8–10 % от ее общего количества, поступающего на фильтрацию. Отделенный надситовый продукт смешивают с картофельной кашкой в сборнике. Фильтрованную крахмальную суспензию подают в гидроциклоны для сгущения. Сгущенную суспензию обезвоживают до заданной степени влажности крахмала и сушат. Предложенный способ обеспечивает стабильное содержание крахмала в исходной картофельной кашке независимо от исходной крахмалистости картофеля, эффективное ее разделение и улучшение качества получаемого крахмала.

Авторами работы [49] разработан способ, предусматривающий одновременное измельчение, разделение кашки и обезвоживание мезги в инерционной фильтрующей центрифуге, ротор которой имеет угол конуса, равный или больший коэффициента трения мезги, и снабжен устройством для измельчения картофеля. Размещенное в роторе устройство содержит укрепленный на его днище диск с измельчающими элементами и перфорированное кольцо, расположенное с зазором вокруг диска. Устройство также снабжено обечайкой, прикрепленной к крышке корпуса центрифуги и образующей приемную камеру для картофеля. Нижняя часть последней перфорирована и размещена в зазоре между диском и кольцом для доизмельчения частиц картофеля. Крахмальную суспензию, отведенную из центрифуги, сгущают на гидроциклоне, рафинируют и проливают. Крахмал обезвоживают и сушат. Способ обеспечивает уменьшение расхода воды и упрощение процесса.

Качество сырья, поступающего на картофелеперерабатывающие предприятия, не в полной мере соответствует предъявляемым требованиям. Главным его недостатком является низкая крахмалистость [46]. В связи с этим возникает проблема поиска дополнительных источников крахмала, отвечающих всем требованиям, предъявляемым к сырью для крахмальной промышленности.

Получение крахмала из кукурузы

Важной особенностью развития производства крахмалопродуктов является расширение видов используемого сырья. Кукуруза – безусловный лидер в перечне сырья для производства крахмалопродуктов. В настоящее время переработка кукурузы составляет около 800 тыс. т/год и ежегодно увеличивается на 10–12 %. Однако это нельзя признать рациональным решением [50].

Клейстер из кукурузного крахмала молочно-белый, непрозрачный, характеризуется невысокой вязкостью, имеет запах и привкус, характерные для зерна кукурузы.

Из восковидной кукурузы получают амилопектиновый крахмал. Клейстер из такого крахмала обладает хорошей вязкостью и влагоудерживающей способностью. Из высокоамилозных сортов кукурузы получают высокоамилозный крахмал. Такой крахмал применяется в виде прозрачных пленок и съедобной пищевой оболочки в пищевой промышленности [50–56].

Основным недостатком кукурузного крахмала является то, что он ретроградирует значительно быстрее, чем крахмал из картофеля [51, 52].

Получение крахмала из других растительных источников

Кроме традиционных видов сырья (картофеля, кукурузы), для производства крахмала в некоторых регионах используют и такие

виды крахмалосодержащего сырья, как овес, гречиха, рис (рисовая дробленка) [57].

Крахмал можно получать из фруктов [58–62], клубней [63–67], стеблей [68–70] или семян [70–72].

Следует учитывать и степень зрелости растений, поскольку метаболизм крахмала в плодах существенно отличается от метаболизма в зернах, клубнях или корнеплодах. По этой причине для описания важна информация о стадии созревания и типе взятия проб с учетом того, что концентрации питательных веществ в почве, освещенность и водные условия, влияющие на выход и содержание крахмала, различаются по регионам. То же правило применяется и к другим овощам, так как процессы прорастания могут влиять на структуру крахмала. В случае с молодым стеблем бамбука содержание крахмала, амилозы и амилопектина может быть различным в зависимости от возраста и вида растения [57].

1.3.5. Получение полисахаридов льна

Гидроколлоиды семян льна представляют собой комплекс полисахаридов, различающихся по физико-химическим свойствам, например по составу, молекулярной массе, структурной конформации, показателям вязкости [73, 74].

Основными слизиобразующими полисахаридами, которые составляют до 80 % от общей массы, являются пентозаны – смесь арабиноксилана (56 %) и галактоглокана (44 %). Минорный компонент слизей (до 20 %) включает в свой состав гетерогенную группу галактуронанов. В 2003 г. французскими биохимиками был обнаружен еще один полисахаридный компонент. Из этого следует, что гели семян льна представляют собой смесь из трех высокомолекулярных полисахаридов:

75 % (от общей массы слизей) нейтрального полисахарида с молярной массой $1,2 \cdot 10^6$ г/моль;

3,75 % кислого полисахарида с молярной массой $6,5 \cdot 10^5$ г/моль;

21,55 % кислого полисахарида с молярной массой $1,7 \cdot 10^4$ г/моль [75].

Гетерополисахариды семян льна содержат цепи из чередующихся остатков D-галактуроновой кислоты, L-рамнозы и D-арабинозы, к которым присоединены боковые цепи, состоящие из остатков 3-O-метил-D-галактозы, D-галактозы, L-рамнозы и D-ксилозы, а также 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты (рис. 4).

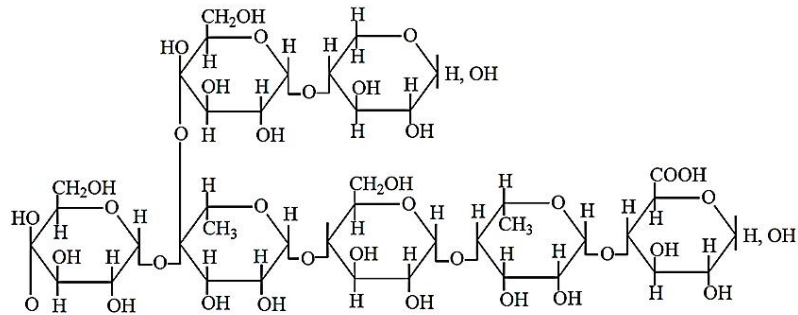


Рис. 4. Структура гетерополисахаридов льняного семени

Полисахариды льна обладают относительно низкой вязкостью. Например, при концентрации 0,3 % вязкость льняной муки составляет половину вязкости гуаровой камеди и камеди рожкового дерева. Вязкость водных растворов полисахаридов льняного семени зависит от концентрации, кислотности среды, ионной силы и температуры.

Для слизи семян льна характерна высокая водоудерживающая способность, которая сравнима с аналогичным показателем гуаровой камеди.

Реологические характеристики льняного семени свидетельствуют не только о величине молекулярного веса, но и о конформации полимеров. Известно, что полисахариды льна относят к промежуточным полимерам. Значения константы Хаггинса для гидроколлоидов характерны для гибких макромолекул.

Функциональные свойства полученных полисахаридов зависят от режимов сушки. Например, при использовании лиофильной, а также распылительной сушки при различных температурах (85 и 105 °С) и переосаждения в этиловом спирте наибольшая вязкость наблюдалась в последнем случае. После распылительной сушки продукт имел светлый цвет, а при сушке при температуре 105 °С продукт характеризовался лучшей пенообразующей способностью, при 80 °С – высокой прочностью геля.

Полисахариды семян льна выделяют водой или растворами солей. При этом экстракцию осуществляют либо из неразрушенных семян, либо из отделенной от ядра оболочки. Полисахаридный продукт выделяют из экстрактов, как правило, осаждением спиртом – этиловым или пропиловым, затем осуществляют сушку продукта.

На эффективность экстракции оказывают влияние соотношение сырья и растворителя (гидромодуль), температура и продолжительность процесса.

При подборе оптимального гидромодуля необходимо учитывать, что при увеличении массовой доли экстрагента повышается движущая сила и уменьшается концентрация экстрагируемых веществ, что ведет к росту стоимости готового продукта, так как потребуются большой объем осаждающего агента. При уменьшении массы экстрагента будет увеличиваться вязкость раствора.

Использование растворов солей (1%-го раствора хлорида натрия) для экстракции полисахаридов из семян льна облегчает ход процесса, при этом вязкость экстрактов снижается в три раза и увеличивается выход конечного продукта. Однако при использовании хлорида натрия уменьшается углеводная часть и повышается содержание белка и зольных элементов в продукте.

На ход экстракции влияет температура проведения процесса. Например, экстракция при 20 °С (фактически настаивание при комнатной температуре) требует длительного времени (от 10 ч до нескольких суток). Применение ультразвука позволяет ускорить проведение процесса до 15–20 мин.

Экстракция при высоких температурах (100 °С) ведет к денатурации белка в семенах льна. Высокая температура экстракции способствует увеличению содержания белка и потемнению продукта, что ухудшает свойства полисахаридов, поэтому экстракцию полисахаридов из семян льна проводят при температуре не выше 90 °С.

Экстракция полисахаридов водой сопровождается переходом в раствор водорастворимых белков – альбуминов и глобулинов. Наиболее актуально это для семян льна, так как их белковый комплекс содержит большое количество водорастворимых протеинов. Белки, которые содержатся в полисахаридном комплексе, способны оказывать влияние на его физические, химические и технологические свойства. Было установлено [78–87], что оптимальными функциональными свойствами обладают гидроколлоиды семян льна с содержанием белка 8,5 %.

Для снижения содержания белка в полисахаридных комплексах необходимо применять обработку экстрактов протеолитическими ферментами, что способствует протеканию частичного гидролиза белков. Дальнейшее осаждение полисахаридов органическими растворителями позволит получить полисахаридные продукты с минимальным содержанием белка.

Наиболее высококонцентрированным источником полисахаридов является оболочка семени. Так, если удельный вес (доля) оболочки семян составляет 15–20 % и количество слизи в семени равно в среднем 7 %, то в оболочке должно содержаться приблизительно 35 % водорастворимых полисахаридов слизи [78, 86, 88–90].

1.4. Экстракция пигментов из растительного материала

Во всем мире с каждым годом возрастает потребность в натуральных пищевых красителях, поскольку они не только придают готовым продуктам товарный вид, но и улучшают аромат, вкус, повышая при этом пищевую ценность. Цвет – один из важнейших факторов, на который ориентируется потребитель при оценке привлекательности пищевых продуктов, и, следовательно, важный аспект конкурентной способности товара на рынке.

Расширение ассортимента используемого пищевого сырья и внедрение современных технологий, которые включают различные и разнообразные воздействия на сырье и полупродукты (температурный режим, изменение рН среды, технологические особенности применения ферментативных препаратов, взаимодействие окрашенных компонентов сырья с другими компонентами и т.д.), приводят к изменению цвета готовых продуктов. Следовательно, возникает задача стабилизации и/или восстановления цвета готового продукта, в том числе с помощью специальных пищевых добавок, чаще всего – пищевых красителей. Кроме того, использование различных пищевых красителей позволяет успешно расширять ассортимент выпускаемых промышленностью продуктов питания (соусов, соков, фруктовых пюре, карамели, безалкогольных напитков и т.п.) [91].

В современных пищевых технологиях для окрашивания продуктов питания, особенно кондитерских изделий, широко применяются соки и экстракты из культурных и дикорастущих плодов и ягод (черной смородины, винограда, аронии, черники, ежевики, клюквы и др.). Сырьем для изготовления натуральных красителей растительного происхождения могут являться также цветы и листья растений, плоды, корнеплоды. Для обеспечения комплексной и рациональной переработки растительного сырья с целью получения натуральных пищевых красителей успешно используются и некоторые отходы переработки растительного сырья (выжимки ягод, жмых и др.). Кроме того, использование растительных отходов для получения востребованных пищевых красителей способствует повышению уровня рентабельности их производства.

На сегодняшний день существует несколько способов получения натуральных пищевых красителей из растительного сырья, а материалом для изготовления натуральных красителей чаще всего служит дорогостоящее растительное сырье – ягоды, плоды, овощи и т.д. По этой причине актуальной задачей является использование доступных источников с целью получения натуральных пищевых красителей. Пищевыми красителями называют природные или искусственные (синтетические) вещества, предназначенные для придания, усиления или

восстановления окраски пищевых продуктов. К красителям относятся и естественные компоненты пищевых продуктов или биологических объектов, не употребляемых обычно как пищевой продукт или составная часть пищи [91].

Красящие вещества широко распространены в природе. Они содержатся в плодах, ягодах, листьях, семенах, корнях растений и т.п. Исходя из этого, можно говорить, что человек, который не использует в своем рационе промышленно окрашенные продукты, тем не менее употребляет большое число красящих веществ, разнообразных по своей химической природе.

Популярным растительным сырьем для изготовления натуральных пищевых красителей являются интенсивно окрашенные ягоды (темные сорта винограда, смородина, черника и т.п.). Кроме того, к натуральному растительному сырью можно отнести цветы, листья и корнеплоды. Получение пищевых красителей из ценного растительного сырья во многих случаях приводит к удорожанию продукции. Таким образом, выгоднее получать красители из отходов переработки растительного сырья, что обеспечивает комплексное использование ценного природного материала.

Применение красителей в различных отраслях промышленности, в том числе и в пищевой, обеспечивает:

1) расширение ассортимента отличающихся по цвету пищевых продуктов на основе однотипной неокрашенной продукции – леденцовой карамели, мармелада, безалкогольных и слабоалкогольных напитков, желе, мороженого, йогуртов, жевательной резинки и др.;

2) восстановление первоначальной окраски продукта, потерянной при обработке или хранении;

3) повышение интенсивности естественной окраски продуктов;

4) возможность стандартизировать характеристики цвета выпускаемой пищевой продукции независимо от колебаний параметров исходного сельскохозяйственного сырья.

Применение красителей позволяет сделать продукцию привлекательной для потребителя и, соответственно, повысить ее физиологическое усвоение. Однако применение красителей для маскировки изменения цвета пищевых продуктов, обусловленного их порчей или недоброкачеством, не допускается.

Классификации пищевых красителей

Необходимость создания классификации красителей вызвана их многообразием.

Красители можно классифицировать на основе современных представлений о строении молекул, природе химических связей. По этому

принципу выделяют красящие вещества ароматического ряда (халконы, бензохиноны и нафтохиноны) и гетероциклического ряда (флавоноиды и антоцианы, например производные индигоиндола) [92].

Данная классификация играет большую роль в развитии химии и производства красителей. Однако она не отражает технические свойства красителей, их назначение и способы применения.

Имеется классификация красящих веществ по биологической активности. По этому признаку выделяют каротиноидные, биофлавоноидные и хлорофилловые красители [93].

В качестве критериев для отбора красителей по способам применения учитывают такие их свойства, как растворимость в воде или других растворителях, способность взаимодействия с окрашиваемым продуктом.

Помимо натуральных и синтетических пищевых красителей, выделяют красители, идентичные натуральным. К ним относят красители, идентифицированные в натуральных пищевых продуктах, но полученные методами химического или биохимического синтеза. Указанные пигменты не обладают токсичностью, имеют постоянные характеристики и чистоту цвета.

Натуральные пищевые красители – это смеси органических красящих и сопутствующих веществ, полученные из источников сырья растительного или животного происхождения. Они не употребляются в качестве пищевых продуктов, а предназначены для придания, усиления или восстановления окраски пищевых продуктов.

В качестве сырья для получения натуральных пищевых красителей обычно выступают различные части культурных и дикорастущих растений (плоды, листья, цветки и пр.). Важным источником натуральных пищевых красителей могут быть отходы переработки на сокодобывающих, винодельческих производствах, а также компоненты пищевых продуктов и их составные части. Кроме того, некоторые из натуральных красителей получают микробиологическим синтезом [94].

Индустриализация пищевого производства в значительной мере способствовала замене натуральных растительных красителей синтетическими.

Синтетические пищевые красители – это органические соединения, не встречающиеся в природе, а полученные искусственным путем. Красители, образующиеся синтетическим путем, используются как индивидуально, так и в смеси друг с другом. Из смеси красителей получают разнообразные цвета и оттенки, отличающиеся большей интенсивностью. Данную процедуру нельзя выполнить с помощью отдельных красителей. Можно смешивать друг с другом и натуральные

красители. При этом следует принимать во внимание их растворимость: водорастворимые смешивают с водорастворимыми, а жирорастворимые – с жирорастворимыми. Нередко смешивают водорастворимые натуральные красители с синтетическими, что также приводит к образованию различных оттенков. Выбор и дозировка красителей для производства конкретного пищевого продукта зависят от физико-химических свойств, желаемого цвета, а также требуемой интенсивности окраски. В связи с ограничением в применении искусственных красителей появилась потребность в использовании новейших методов окрашивания пищевых продуктов безвредными натуральными красителями.

Для выделения натуральных пищевых красителей из растительного сырья применяют разнообразные методы в зависимости от используемого сырья, свойств извлекаемого красителя, природы сопутствующих веществ и т.п.

Чаще всего натуральные пищевые красители получают из натурального сырья в виде экстрактов или соков либо выделяют красящие пигменты соответствующим растворителем. Для водорастворимых пигментов (антоцианов) в качестве экстрагента выступает вода или этанол. Липофильные пигменты (хлорофилл, каротиноиды) выделяют с помощью неполярных растворителей, растительных масел. Так как содержание красящих веществ в исходном сырье является зачастую крайне низким (до 1,4 %), приходится использовать различные специальные приемы для их концентрирования и очистки. По своей природе натуральные пищевые красители (например, каротиноиды и антоцианы), в том числе и модифицированные, восприимчивы к воздействию кислорода воздуха. Помимо этого, натуральные красители разлагаются при действии температур и подвержены микробиологической деструкции.

Красящие вещества растительного происхождения разнообразны по химическому составу и структуре. Наиболее широко распространены красящие вещества, принадлежащие по химической природе к каротиноидным и флаваноидным соединениям, которые являются основой красных, оранжевых и желтых красителей.

Желтые или оранжевые окрашивающие натуральные пигменты относятся к группе органических соединений, называемых каротиноидами. Эти соединения нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Сырье для получения каротина из растительного сырья можно разделить на две группы: зеленые части растений, содержащие одновременно хлорофилл и каротин, и органы растений, в которых присутствует только каротин. Наиболее известными представителями каротиноидных пигментов являются морковь, плоды рябины обыкновенной, плоды облепихи; семена желтой кукурузы; помидоры;

плоды шиповника и многие другие. Каротиноиды содержатся в большинстве растений, за исключением некоторых видов грибов. Каротиноидные красители могут быть получены практически из любого вида сырья, содержащего эти пигменты, путем многократной экстракции органическими растворителями, например дихлорэтаном, концентрирования экстракта путем отгонки растворителя под вакуумом и отделением при необходимости балластных веществ. В качестве сырья используют также цветки бархатцев, календулы лекарственной, лепестки цветов подсолнечника и др.

Флавоноиды являются довольно устойчивыми соединениями, часто встречающимися в природе. Они накапливаются в различных частях растений, от корней до лепестков цветов, обеспечивая их цвет от белого до желтого. К источникам получения флавоновых пигментов относятся лепестки цветов чины луговой, лепестки цветов ноготков, кора североамериканского дуба, конский каштан, лук, лимон и хмель.

Натуральный красный пищевой краситель получают из сока столовой красной свеклы, цвет которой обусловлен наличием в ней азотсодержащих пигментов пирроловой природы, называемых бетацианами.

Природные индигоидные пигменты являются одними из старейших натуральных красителей синего цвета. Индиго содержится в таких растениях, как индигоноска, вайда красильная, красильная гречка, которые распространены в Африке, Америке, Индии. В настоящее время в качестве пищевого индигоидного красителя используют синтетический индиготин.

Представителем порфириновых красителей в растительном мире является хлорофилл, относящийся к липохромным зеленым красителям и присутствующий в хлоропластах. В качестве сырья используют листья и ботву богатых хлорофиллом растений (крапивы, шпината, моркови, лаванды, шалфея), а также их отходы после извлечения эфирного масла. Хлорофилл обычно извлекают при помощи экстракции растительного материала углеводородами с добавлением спирта.

Следует отметить, что определенные виды красильных растений могут содержать в себе нежелательные посторонние примеси, такие как алкалоиды, сильнодействующие физиологически активные гликозиды. Освобождение от них в достаточной степени не всегда возможно либо весьма затруднительно, в связи с чем нет полной гарантии безопасности применения в пищевых целях полученного из таких растений красителя. Из множества видов растений, являющихся источниками красок различного назначения, лишь ограниченное количество пригодно для получения натуральных пищевых красителей.

1.4.1. Получение антоцианидинов из растительного материала

В природе наиболее широко распространены красящие вещества, относящиеся по химической природе к флавоноидным и каротиноидным соединениям.

Антоцианидины являются агликонами антоцианов. Они представляют собой производные одной и той же ароматической структуры – флавилиевого катиона, формула которого показана на рис. 5. Из-за своей структуры антоцианидины (незначительная доля полярных гидроксильных групп к общей молекулярной массе катиона флавилия) плохо растворяются в основном природном растворителе – воде, а потому в растениях антоцианидины существуют в водорастворимой форме в виде гликозидированных производных – антоцианов. Они и обеспечивают главным образом цвет растительных пигментов [95].

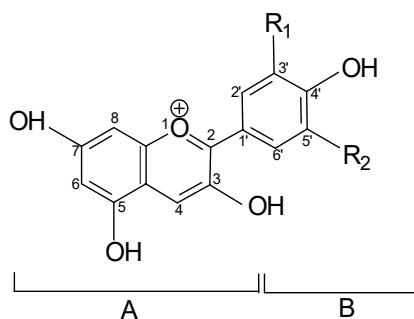


Рис. 5. Структура флавилиевого катиона

Антоцианы, или антоцианины, являются производными флавилиевой соли и совместно с флавонолами, халконами и аурунами обуславливают главные цвета растений (красный, синий, фиолетовый и желтый), создавая тем самым основную гамму окружающего нас растительного мира. Эти окрашенные гликозиды содержатся в основном в клеточном соке цветков, плодов и некоторых других органов растений.

Катион соли флавилия состоит из бензопирилиевого ядра (А) и фенольного кольца (В). По степени окисления он занимает промежуточное положение между флаваном и более окисленным флавоном и имеет специфические свойства флавоноидов (исходя из своего строения).

Анализ распределения электронной плотности катиона флавилия показывает, что антоцианидин обладает высокими электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. В качестве нуклеофильных реагентов антоцианидинов выступают воды, щелочи, спирты и фенолы (особенно в щелочной среде), аммиак, амины и их производные (аминокислоты, белки), азотистые основания и другие электронодонорные соединения [96].

В растениях антоцианидины существуют в водорастворимой форме в виде гликозидированных производных. Гликозидирование обычно происходит у гидроксильных групп при трех и пяти атомах углерода. Чаще всего встречаются С-3-гликозиды, но бывают и С-3, 5-дигликозиды, а наименее распространены антоцианы с углеводным остатком у атома углерода С-7. В качестве углеводного остатка обычно выступает глюкоза как наиболее устойчивый и распространенный в природе моносахарид, а также галактоза, рамноза, ксилоза и арабиноза. Обычно углеводные остатки имеют наиболее устойчивую β -конфигурацию. Наряду с моносахаридами антоцианы могут содержать дисахариды (рутинозу, софорозу и др.) и трисахариды. Встречающиеся трисахариды могут иметь как разветвленные, так и линейные цепи.

Замена атомов водорода фенольных гидроксильных групп на углеводный остаток не только увеличивает гидрофильные свойства антоцианов, но и влияет на распределение электронной плотности флавилиевого катиона.

Структурное разнообразие антоцианов базируется прежде всего на вариантах вида, количества, структуры и места прикрепления сахаров и других заместителей.

В растениях одновременно присутствует большое количество структурно близких соединений, в силу чего возможно их взаимное превращение в результате окислительных и восстановительных процессов. Так, например, при окислении кислородом воздуха катехинов возможно образование антоцианидинов. Схема реакции представлена на рис. 6.

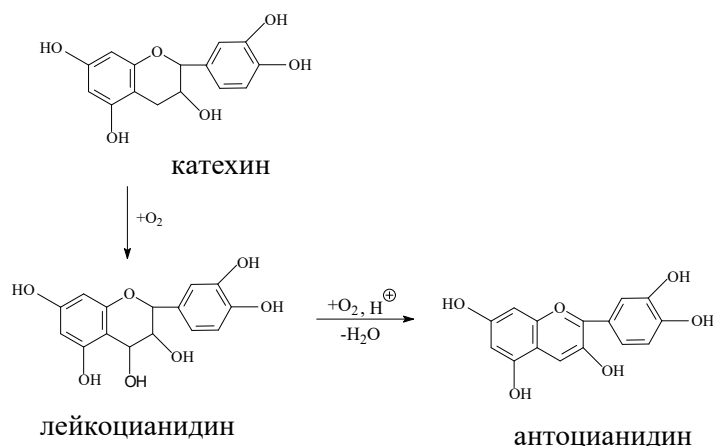


Рис. 6. Реакция окисления катехинов с образованием антоцианидина

Если исходить из строения флавилиевого катиона (см. рис. 5), то антоцианы представлены шестью основными антоцианидинами (таблица) [95].

Разнообразие структур антоцианов обусловлено видом агликона, а также строением и расположением заместителей. В плодах паслена гликозиды представлены преимущественно 3-монозидами.

Основные типы антоцианидинов

| Название | R ₁ | R ₂ | Цвет |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Дельфинидин | ОН | ОН | Синий |
| Цианидин | ОН | ОН | Пурпурный |
| Петунидин | ОСН ₃ | ОН | Пурпурный |
| Пеларгонидин | Н | Н | Красно-оранжевый |
| Пеонидин | ОСН ₃ | Н | Пурпурно-синий |
| Мальвидин | ОСН ₃ | ОСН ₃ | Пурпурный |

В темных сортах ягод преобладают антоциановые красители со структурой цианидина и дельфинидина, у которых различное число гидроксильных групп находится у соседних атомов углерода в ароматическом ядре. Структурные формулы цианидина и дельфинидина представлены на рис. 7 и 8 соответственно.

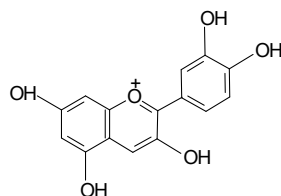


Рис. 7. Структурная формула цианидина

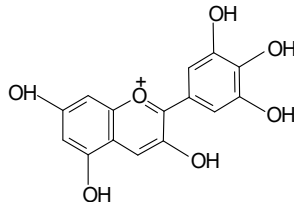


Рис. 8. Структурная формула дельфинидина

Антоциановые пигменты обладают антибактериальной активностью, наиболее часто локализуются в цветах, листьях, плодах, коже фруктов, а также непосредственно в мякоти питательной части растений. В зависимости от места нахождения красящих веществ меняется качественный и количественный состав антоцианов и сопутствующих им веществ, что существенно влияет на цвет и свойства экстрактов природных красителей.

В лепестках цветов основными сопутствующими веществами антоцианов являются флаванолы, органические кислоты и их соли с металлами.

Плоды и фрукты содержат более широкий ассортимент органических и неорганических соединений. Помимо антоцианов в состав плодов входят катехины, пектиновые вещества, углеводы, органические кислоты, полипептиды и продукты их гидролиза. При этом в коже плодов антоцианов содержится больше по сравнению с сопутствующими соединениями.

Сами антоцианы в растениях и в растительном сырье в зависимости от условий присутствуют в мономерной форме, в конденсированном или полимеризованном состоянии.

Обусловленная антоцианами пигментация растительных клеток зависит от многих факторов. Важнейшими среди них являются:

комплексообразование с ионами металлов (соли калия дают пурпурную окраску, соли кальция и магния – синюю);

строение антоциана (метилирование придает окраске красные тона) и адсорбция на полисахаридах;

содержание кислот и величина рН (оказывают большое влияние на интенсивность и разнообразие окраски. Одни и те же антоцианы в кислой среде дают красную окраску, при подщелачивании – голубую, а в сильнощелочной среде – зеленоватую).

Цвет антоцианидинов является рН-зависимым. Структура антоцианидина претерпевает различные преобразования, связанные с изменением рН. В водных растворах существует пять молекулярных видов химического равновесия антоцианидинов: красная пирилиевая соль, бесцветное псевдооснование, синяя хиноидная форма, пурпурный фенолят хиноидной формы, желтый халкон [97], формулы которых представлены на рис. 9.

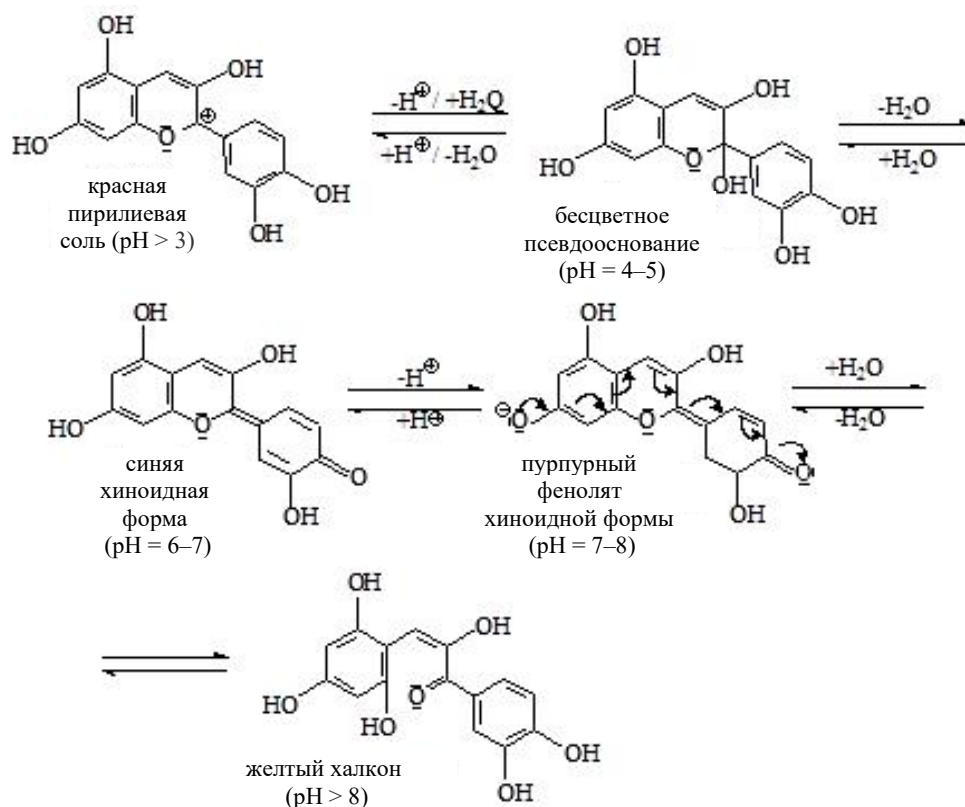


Рис. 9. Виды химического равновесия антоцианидинов при различных значениях рН среды

В кислых растворах антоцианы образуют истинные соли, в которых носителем красной окраски является катион флавилия. При уменьшении концентрации водородных ионов снижается и интенсивность окраски, которая при значении рН выше 8 переходит в фиолетовую. При дальнейшем подщелачивании среды до рН = 11 раствор антоциановых пигментов приобретает синюю окраску. Эти изменения цвета раствора обусловлены структурными изменениями в молекуле антоцианов, происходящими под влиянием реакции среды [97]. Возникновение фиолетовой окраски по мере смещения рН среды в щелочную сторону связано с образованием основания красящего пигмента. Поэтому активная кислотность натуральных красных пищевых красителей не должна превышать значение 3,5. Для получения интенсивных красных тонов окрашиваемые антоциановыми красителями изделия должны иметь кислую реакцию или их следует подкислять в процессе окрашивания.

Тем не менее существуют способы стабилизации окраски катионной и хиноидальной формы при высоких значениях рН среды за счет эффектов самоассоциации красящих веществ, копигментации с флавонами, а также ацилирования фенолкарбоновыми кислотами. Кроме того, некоторые ионы металлов, такие как Fe^{3+} и Al^{3+} , образуют стабильные глубоконасыщенные цветные комплексы с антоцианами, содержащие дигидроксифенил-структуры в ортоположении (рис. 10). Комплексы также являются рН-зависимыми. Они принимают участие в образовании как бесцветной, так и цветных форм.

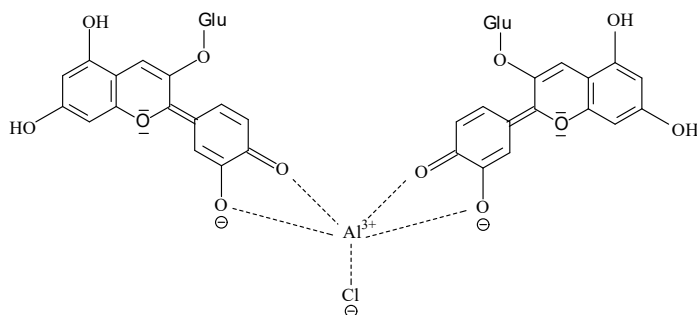


Рис. 10. Пример комплекса, образованного металлами и антоцианами

Таким образом, на изменение цвета и его интенсивность влияют многие факторы: степень гликозилирования антоцианов и ацилирования, концентрация и природа пигментов, металлические комплексы, внутри- и межмолекулярные механизмы ассоциации.

Способность антоцианов изменять цвет при различной кислотности среды имеет как достоинства, так и недостатки. Неблагоприятными

факторами в данном случае являются крайняя нестабильность пигмента и необходимость использовать разнообразные методы стабилизации цветовых характеристик. Благоприятным фактором можно считать возможность изготовления пищевых красителей различного цвета из одного и того же вида сырья, что позволяет уменьшить расходы на материал.

Проанализируем основное сырье и методы для получения антоциановых красителей.

Одним из распространенных видов сырья для получения антоцианового красителя является виноградный жмых. Для извлечения красителей свежие или перегнанные выжимки винограда экстрагируют раствором этилового спирта. Кроме того, выделение целевых пигментов из виноградного жмыха можно проводить спиртом, предварительно подкисленным винной кислотой, после чего экстракт концентрируют под вакуумом. Полученный краситель используют в пищевой промышленности, чаще всего для подкраски вин. Однако из перегнанных выжимок краситель получается низкого качества: дубильные вещества, переходящие в экстракт из семян винограда, могут вызвать помутнение окрашиваемой жидкости. Помимо названного, использование этилового спирта в качестве экстрагента для получения натуральных антоциановых красителей имеет некоторые ограничения и недостатки. К ним относится, в частности, относительно высокая стоимость этанола, при этом спирт горюч и огнеопасен, что требует дополнительных мер по обеспечению техники безопасности на производстве.

Для получения экстракта красящих веществ из виноградных жмыхов можно использовать также 2%-й водный раствор лимонной кислоты. В этом случае экстракцию проводят при температуре 30–45 °С в течение четырех часов, затем полученную вытяжку сливают и повторяют проделанную операцию. Таким же способом получают экстракт из ягод бузины и лепестков цветов, например из лепестков шток-розы. По внешнему виду экстракт представляет собой окрашенную в интенсивный цвет густую жидкость с приятным запахом.

Стандартная технология выделения красителей может не подойти для некоторых новых видов природного сырья. Так, в процессе экстрагирования антоцианов из краснокочанной капусты образуются серосодержащие соединения, вызывающие неприятный запах.

В большинстве случаев антоциановые красители получают из выжимок, остающихся при переработке ягод на соки, вино, кондитерские изделия, продукты функционального назначения и т.п. В качестве сырья в таких случаях используют выжимки темных сортов винограда, черноплодной рябины, черной смородины, черники и др. При этом

выжимки сырья обрабатывают 2%-м водным раствором лимонной или винной кислоты в течение четырех часов при температуре 35–45 °С. Объединенный экстракт концентрируют под вакуумом до содержания 30–40 % сухих веществ. При получении красителя из выжимок черной смородины их предварительно замораживают для разрушения стенок клеток, после чего незамедлительно направляют на экстрагирование, осуществляемое в две стадии. Полученный экстракт смешивают, отстаивают, фильтруют, а затем концентрируют под вакуумом до содержания красящих веществ в количестве не менее 40 % [94].

Существуют и нетрадиционные источники антоциановых красящих веществ, такие как лепестки тюльпанов, краснокочанная капуста, темная морковь, бузина черная, арония черноплодная и др., причем для получения красителя используют не только плоды или вырабатываемый из них сок, но и выжимки, т.е. кожицу плодов. При этом сок обладает сильным красящим действием и даже при разведении сохраняет яркую устойчивую окраску.

К нетрадиционному сырью относится также садовый паслен (*Solanum retroflexum Dunal*). Благодаря целебным свойствам, а также приятным вкусовым качествам плоды паслена могут быть использованы в качестве продукта функционального, диетического и профилактического питания, а выжимки, как отход, – для получения натурального пищевого антоцианового красителя.

Подготовленные плоды измельчают в дробилке, отжимают сок на шнековом прессе, параллельно получают пюре в протирочной машине. Оставшиеся после измельчения и прессования выжимки используются для получения натурального пищевого антоцианового красителя.

При прессовании на шнековом прессе соотношение сока и выжимок составило 60:40, а при переработке плодов паслена *Solanum retroflexum Dunal* на протирочной машине соотношение пюре и шрота составило 70:30 [98].

При переработке плодов остается большое количество вторичных отходов, поэтому жмыхи от получения сока являются более ценным сырьем для производства пищевых натуральных красителей, чем выжимки от получения пюре, так как содержат больше антоцианов (почти в 1,4 раза), сахаров и других БАВ.

В работе [99] предложен способ получения антоцианового красителя из садового паслена *Solanum retroflexum Dunal*. В данном способе производства свежие плоды паслена сортируют по качеству, моют холодной проточной водой в двух последовательно установленных моечных машинах, измельчают на дробилке, протирают для получения пюре или прессуют для получения сока. Шрот используют для получения

красителя, а пюре или сок – для изготовления функциональных желе по специально смоделированным рецептурам.

Шрот паслена смешивают в емкостях, оборудованных мешалкой, с раствором лимонной кислоты определенной концентрации (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 %) в соотношении 1:3 (на одну часть шрота три части воды), подогревают до температуры 35 °С и выдерживают 2–3 ч при периодическом перемешивании до накопления в растворе 4,5–5 % растворимых сухих веществ (по рефрактометру), после чего декантируют экстракт, выжимки подпрессовывают и удаляют на приготовление корма для животных.

Экстракт помещают в вакуум-аппарат и концентрируют с помощью вакуума при остаточном давлении 21,3 кПа и температуре 60 °С до содержания 50 % растворимых сухих веществ.

Пищевые красители, полученные по данному способу из паслена *Solanum retroflexum Dunal*, имеют консистенцию сиропа и изменяют цвет в зависимости от кислотности среды. Наиболее устойчивую красную окраску антоциановый краситель имеет в кислой среде при рН 1,5–2, а при повышении рН до 3,4–5 окраска становится красно-пурпурной или пурпурной. В щелочной среде происходит изменение окраски: при рН 6,7–8 она становится синей, сине-зеленой, а при рН 9 – зеленой, при повышении рН до 10 окраска меняется на желтую [99].

В работе [100] предложен способ получения антоцианового красителя из кукурузы. Предварительно просушенную антоцианосодержащую вегетативную массу кукурузы измельчают, экстрагируют смесью водных растворов соляной и лимонной кислоты в поле ультразвуковых колебаний. Затем выполняют фильтрацию и концентрирование красящего вещества под вакуумом. Дополнительную подготовку к экстракции проводят настаиванием измельченного сырья в растворе экстрагента в течение 6–8 ч при температуре 35–40 °С. Экстрагирование осуществляют при температуре 35–40 °С. Процесс можно проводить в три этапа. Длительность переработки каждой партии составляет 30–40 мин при температуре 35–40 °С.

1.4.2. Получение каротиноидов из растительного материала

Каротиноиды – пигменты от желтого до красного цвета, продуцируемые водорослями, растениями, грибами, бактериями. Относятся к группе сильно ненасыщенных углеводородов терпенового ряда. Для каротиноидов характерно наличие большого числа сопряженных двойных связей (рис. 11), что объединяет их в группу полиенов и обуславливает поглощение в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Каротиноиды растворимы в липидах (жирах и маслах), поэтому их называют также липохромами.

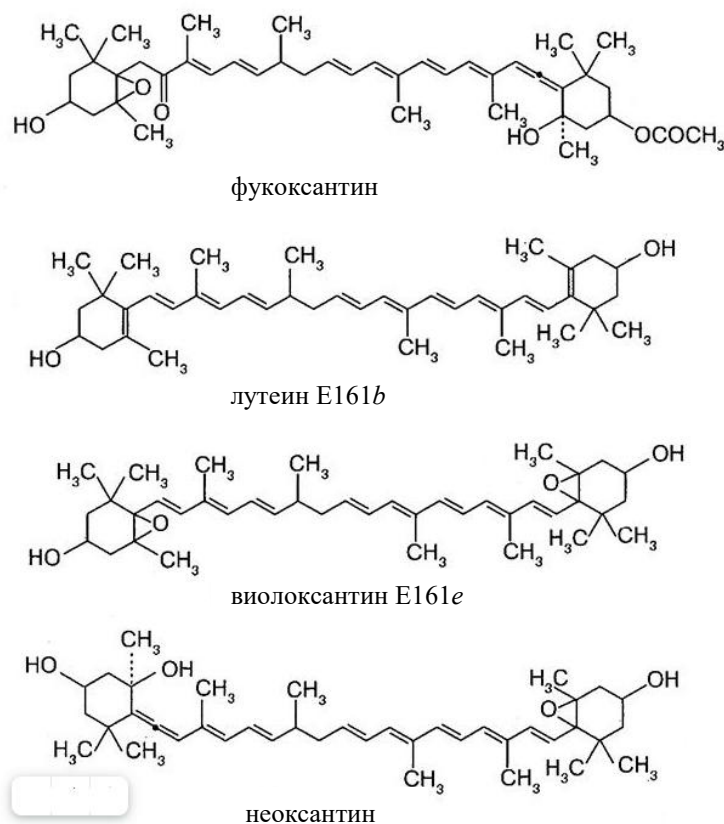


Рис. 11. Структурные формулы некоторых каротиноидов

В природе ежегодно продуцируется около 100 млн т каротиноидов: наибольшие количества – в форме фукоксантина в океанических водорослях и в виде лютеина, виолксантина и неоксантина – в зеленых листьях растений.

Каротиноиды существуют в природе в четырех формах:

в свободном виде в растворе или в ассоциатах с липидами;

виде эфиров жирных кислот (например, эфир лауриновой кислоты капсантина в перце);

соединениях с сахарами (например, гентиобиозид кроцетина – в шафране);

соединениях с белками (например, в виде зеленовато-голубого пигмента – соединения астаксантина с протеином – в панцире лобстера).

Цвет каротиноидов зависит от числа сопряженных двойных связей в молекуле.

Каротины впервые были выделены из столовой моркови. Есть три вида каротинов – α -, β - и γ -каротины, несколько отличающиеся друг от друга по химической структуре. Все виды каротинов являются

провитаминами А и имеют в структуре кольца β -иона. Молекула β -каротина содержит два кольца β -иона, расположенных с обеих ее концов. Между кольцами имеется цепь из 18 атомов углерода с четырьмя метильными группами. Структура β -каротина симметрична, под влиянием ферментов происходит ее окислительное расщепление на две молекулы витамина А₁. В молекуле α -каротина имеется одно β -иононовое и одно α -иононовое кольцо. При окислительном расщеплении из α -каротина образуются два соединения, одно из которых витамин А₁.

В молекуле β -каротина имеется одно β -иононовое и одно псевдоиононовое кольцо. При окислительном расщеплении из β -каротина также образуются два соединения, одно из которых витамин А₁.

Естественно, что из трех каротинов в качестве источника витамина А₁ наиболее эффективен β -каротин, из одной молекулы которого образуется две молекулы витамина. Некоторые другие каротины и каротиноиды, например криптоксантин, β -апокаротиновый альдегид, эфиры β -апокаротиновой кислоты, имеющие в структуре одно β -иононовое кольцо, являются провитамином А₁. Из молекулы таких соединений образуется по одной молекуле витамина А₁ [101].

Авторы работы [102] предложили способ получения натурального каротиноидно-антоцианового красителя, предназначенного для окрашивания пищевых продуктов. Чтобы получить краситель, используют измельченную термообработанную морковь и высушенные и измельченные выжимки ягод черной смородины. Морковь измельчают до мелкой стружки и обрабатывают в атмосфере воздуха при 40, 60 и 80 °С, выдерживая при каждой температуре в течение двух часов. Выжимки ягод черной смородины высушивают при 55–60 °С и измельчают. Смесь подготовленных моркови и выжимок ягод в соотношении 1:1–3:1 дважды экстрагируют четырехкратным объемом этилового спирта с объемной долей этанола 96 % при температуре 55–60 °С в течение одного часа. Экстракты объединяют, отстаивают в течение двух часов, фильтруют и концентрируют под вакуумом до содержания сухих веществ не менее 68 %. Изобретение обеспечивает получение натурального красителя, обогащенного природными антиоксидантами, с высокой окрашивающей способностью при расширении цветовой гаммы от желтой до бордово-красной и снижении себестоимости красителя за счет использования отходов переработки ягод черной смородины.

1.4.3. Получение хлорофилла

Хлорофилл – зеленое красящее вещество растений, находящееся в хлоропластах растительных клеток вместе с желтыми каротиноидными красителями – каротином, ксантофиллом и эпоксиксантофиллом.

Содержание хлорофилла (граммов на килограмм): 8–12 – в брокколи, 6–7,5 – в крапиве, около 7 – в злаках, 2–4 – в люцерне.

Зеленое красящее вещество неоднородно, оно состоит из двух частей: сине-зеленого хлорофилла «а» (магниевого комплекса феофитина «а») и желто-зеленого хлорофилла «b» (магниевого комплекса феофитина «b»). Указанные пигменты содержатся в соотношении приблизительно 3:1.

Краситель получают экстракцией из травы люцерны, крапивы и аналогичных растительных материалов с последующим удалением растворителей, в качестве которых разрешены к использованию ацетон, дихлорметан, метанол, этанол, пропан-2-ол, гексан. При удалении растворителей происходит частичное разрушение магниевого комплекса с образованием феофитина, имеющего бурый цвет. Хлорофиллы представляют собой воскообразный продукт от оливково-зеленого до темно-зеленого цвета (в зависимости от содержания красящих веществ) [101].

В работе [101] предложен способ получения хлорофилла. Заготовленное сухое растительное сырье – рдест пронзеннолистный и зостеру морскую – промывают водой для очистки от пыли и загрязнений, излишки воды удаляют стеканием и измельчают до размера 0,1–1,5 см. Затем траву направляют на просушивание в сушильную камеру при температуре 45 °С в течение 0,5–1 ч до влажности, ниже равновесной на 5 %, и проводят экстракцию в две стадии по 8 часов смесью гексана с этиловым спиртом в соотношении 9:1 при температуре 25–40 °С и гидромодуле 1:10–15. Экстракт сливают и фильтруют, а травяной остаток направляют на дальнейшую переработку для получения пектиновых веществ и кормовой продукции. Производят отгон растворителя при температуре 68–78,4 °С из экстракта и возвращают его в производственный цикл. Хлорофилл растворяют в дезодорированном прозрачном растительном масле, фасуют в тару из непрозрачного стекла, укупоривают и упаковывают. Выбор параметров сушки и экстракции сырья обоснован тем, что применение температурных режимов не выше 45 °С предохраняет пигмент хлорофилла от частичного или полного разрушения. Продолжительность экстракции и применяемые экстрагенты обеспечивают полноту извлечения хлорофилла из морской и пресноводной травы.

1.4.4. Получение куркумина

Краситель получают экстракцией из куркумы, или турмерика, с последующим удалением экстрагента, в качестве которого могут использоваться ацетон, гексан, метанол, этанол, изопропанол, этилацетат.

Куркума длинная *Curcuma longa L.* произрастает в Китае, Индии, Вьетнаме, странах Центральной Америки. Заготавливается около 165 тыс. т/год. Цвет корня – от интенсивного желтого до оранжево-желтого, аромат интенсивный (содержание эфирного масла в корне составляет 1–5 %), напоминающий запах имбиря и перца, вкус жгучий (за счет содержания гингерола). Красящим веществом является смесь трех дифероилметановых пигментов.

Содержание куркумина в корнях составляет 1,2–5,4 %, десметоксикуркумина – 0,8 %, бисдесметоксикуркумина – 0,5 %.

Основные области применения (в том числе в комбинациях с другими красителями) – производство мороженого, десертов, джемов, рассолов, соусов, рыбных и мясных продуктов, сухих смесей, кондитерских изделий, майонезов, горчицы.

Обработанный по специальной технологии и измельченный корень – турмерик – используется как пряность (в мясных блюдах, при производстве горчицы, маринадов, приправ), обладает также красящим эффектом. Порошок куркумы входит в состав приправы карри.

Применение порошка турмерика, являющегося пряностью, не должно рассматриваться как использование красителя.

Маслосмолу (олеорезин) куркумы получают экстракцией высушенного корня растворителем или смесью растворителей (метанола, этанола, изопропанола, этилацетата и др.) с их последующим удалением. На основе порошка куркумы, маслосмолы куркумы и мальтодекстринов получают порошкообразный красящий препарат с содержанием 8–9 % куркуминов. Порошкообразный красящий препарат можно получить также адсорбцией пигментов на мелкокристаллической целлюлозе. Жидкие препараты получают суспендированием маслосмол в этиловом спирте и/или пропиленгликоле с эмульгатором (полисорбатом), концентрация куркуминов при этом составляет 0,5–25 % [101].

1.5. Получение эфирных масел из растительного материала

Эфиромасличные растения, или эфирносы, – растения, содержащие в особых клетках и структурах или в железистых волосках пахучие эфирные масла – летучие соединения, практически нерастворимые в воде. Они представляют собой сложные смеси различных органических соединений: терпенов, спиртов, альдегидов, кетонов. Эфиромасличными эти растения стали называть в XIX в., когда из них стали получать промышленные количества пахучих веществ, прежде всего эфирных масел. Способность вырабатывать пахучие масла отмечена более чем у 3 000 видов растений (относящихся к семействам Зонтичные, Яснотковые,

Рутовые и др.), но промышленное значение имеют во всем мире только около 200 видов.

Наибольшее количество эфирных масел содержится в цветках и плодах, меньше их в листьях, стеблях и подземных органах. Количество масел колеблется от едва заметных следов до 20–25 % в перерасчете на сухое вещество. Большинство эфиромасличных растений (до 44 % всех видов) произрастает в климатических зонах тропиков и субтропиков (цитрусовые, гвоздичное дерево, лавровое дерево, коричное дерево, имбирь и др.). Имеются промышленные плантации этих культур. В зоне умеренного климата культивируют и собирают в дикорастущем виде в основном травянистые эфиромасличные – кориандр, шалфей, базилик, тмин, анис, пачули, укроп, аир. Наиболее ценные масла содержатся в эфиромасличных растениях семейств Имбирные, Санталовые, Лавровые, Розовые, Гераниевые, Рутовые. К эфиромасличным растениям относится большое количество лекарственных растений – эвкалипт, камфорное дерево, мята, петрушка, тимьян, розмарин, рута и др. [104].

Эфирные масла – это бесцветные или желтоватые прозрачные жидкости, реже темно-коричневые (коричное масло), красные (тимьяновое масло), синие или зеленовато-синие в силу присутствия азулена (масла ромашки, тысячелистника, полыни горькой, бергамота). Они обладают характерным пряным ароматом, острым, жгучим вкусом.

Эфирные масла являются сложными природными смесями душистых веществ, относящихся к различным классам органических соединений (преимущественно к терпеноидам, реже к ароматическим или алифатическим соединениям) и обладающих способностью к перегонке с водяным паром. Эфирными они называются за внешнее сходство с жирными маслами. Само название эфирных масел обусловлено их физическими свойствами, в первую очередь высокой летучестью.

Наибольшая часть эфирных масел используется в производстве парфюмерных и косметических товаров (отдушек для мыла, зубных паст, духов, одеколонов и т.д.). Некоторые эфирные масла служат сырьем для тонкого органического синтеза (например, пинен – для синтеза камфоры). В пищевой промышленности их применяют в производстве ликеров, пищевых эссенций, для ароматизации кондитерских изделий; семена (тмин, кориандр) добавляют для улучшения вкусовых качеств пищевых продуктов.

Эфирные масла обладают антисептическими и лечебными свойствами, поэтому их используют в медицине, санитарии и гигиене (камфора – сердечное средство, анетол – отхаркивающее, гвоздичное масло применяют в зубоврачебном деле, эвкалиптовое масло – как антимикробное, противопаразитное и ранозаживляющее средство).

Некоторые эфирные масла используют для улучшения вкуса лекарств, применяют в ветеринарии, в борьбе с болезнями и вредителями сельскохозяйственных растений. В целлулоидной, лакокрасочной, золоторудной, кожевенной и меховой промышленности их используют для технических целей: скипидар – в производстве лаков и красок, эвкалиптовое масло – как флотореагент и т.д. [105].

Многие эфирные масла (кориандровое, тминное и др.) служат источником для получения синтетическим путем новых душистых веществ с запахом лимона, фиалки и розы, а также являются весьма ценным продуктом для экспорта.

Из семян кориандра, аниса, тмина после извлечения эфирного масла получают ценные технические масла. Из кориандрового жирного масла получают олеиновую кислоту, применяемую в текстильной промышленности при выработке тонкошерстных изделий.

Эфирные масла обладают рядом ценных свойств:

являются активными метаболитами обменных процессов, протекающих в растительном организме; в пользу этого свидетельствует высокая реакционная способность основных компонентов эфирных масел – терпеноидных и ароматических соединений;

при испарении окутывают растение своеобразной «подушкой», уменьшая теплопроницаемость воздуха, что предохраняет растение от чрезмерного нагревания днем и переохлаждения ночью, а также регулирует транспирацию;

служат для привлечения опылителей-насекомых;

могут препятствовать заражению растений патогенными грибами и бактериями, а также защищать их от поедания животными.

Способность вырабатывать эфирные масла не у всех растений выражена одинаково. Например, злаки, осоки, пальмы почти лишены эфирных масел.

Накопление эфирных масел также зависит от различных факторов: климата, света, почвы, фазы развития растений, возраста и т.д. В теплых регионах, на открытых местах, рыхлой и удобренной почве их содержание повышается, но при очень высокой температуре воздуха оно снижается в результате испарения. Наибольшее количество ароматных масел в растениях наблюдается в период цветения и созревания семян. Масла накапливаются в специальных вместилищах, которые находятся в различных органах растений.

В зависимости от местонахождения вместилища делятся на две группы: экзогенные и эндогенные.

К экзогенным вместилищам относятся железистые пятна, образующиеся на лепестках цветков (например, розы), железистые волоски на эпидерме листьев и цветков (например, герани), железки различных типов.

К эндогенным вместилищам относятся округлые вместилища, встречающиеся в паренхиме корней и корневищ (корневище аира, корень девясила), кожуре плодов (например, лимона), листьях (например, эвкалипта), а также отдельные клетки, группы клеток или участки тканей (гиподерма в корне валерианы), вместилища вытянутой формы в виде «каналцев» и ходов (плоды зонтичных и древесина хвойных).

Особенности локализации душистых масел необходимо учитывать при их получении. При экзогенной локализации масла выделяются легче и сырье не требует тщательного измельчения, тогда как при эндогенной локализации сырье необходимо тщательно измельчить.

Эфирные масла в большинстве случаев вырабатывают из свежего сырья – зеленой массы герани, цветков лаванды. Однако некоторые масла получают из подвяленного (мята), высушенного (корни аира и ириса) или предварительно ферментированного (цветы розы, корни ириса, дубовый мох) сырья. В зависимости от характера сырья и основных свойств масел для их извлечения применяют различные способы, позволяющие получить наибольший выход и наилучшее качество продукта [104].

1. Если эфирное масло находится в больших количествах в крупных вместилищах (например, в околоплоднике citrusовых), то используют метод прессования или выжимания, т.е. механический способ.

Данным методом получают только душистые масла citrusовых плодов (лимона, апельсина, мандарина, бергамота). До 1930 г. их получали путем прессования кожуры в губку. В настоящее время кожуру обычно удаляют, пропускают через зубчатые вальцы, смешивают с небольшим количеством воды, а затем подвергают прессованию на гидравлических прессах. Оставшееся в кожуре эфирное масло (около 30 %) извлекают перегонкой с водяным паром. При этом нельзя допускать нагревания продукта, так как при этом будут разрушены летучие соединения.

2. Если в сырье содержится сравнительно много душистого масла и оно термостабильное, то используют методы дистилляции – перегонки с водяным паром. Это наиболее распространенный способ получения эфирного масла. Метод достаточно прост, но применительно к каждому виду сырья требует подбора условий – температуры, давления, продолжительности процесса. Кроме того, возможно дополнительное выделение масел из дистилляционных вод [105].

Дистилляция выполняется методами перегонки:

с водой,

водяным паром,

водяным паром при повышенном давлении,

водяным паром при пониженном давлении.

В тех случаях, когда дистилляционные (погонные) воды, полученные после отделения масла, содержат в растворенном или эмульгированном состоянии много ценного эфирного масла (например, при получении розового масла), последнее выделяют из него с помощью когобации. Способ заключается в том, что дистилляционные воды вторично перегоняются, при этом с первыми порциями отгоняется большая часть удерживаемого масла. Для переработки больших количеств сырья применяют непрерывно действующие перегонные аппараты.

Перегонка с водяным паром может проводиться не только при атмосферном давлении, но и под давлением с перегретым паром. В таком случае соотношение воды и масла выгодно меняется в пользу увеличения перегоняемого масла. Это объясняется тем, что уменьшение упругости паров воды происходит более интенсивно, непропорционально изменению упругости паров эфирного масла.

При получении ароматного масла путем перегонки с паром можно использовать отдельные части растений (цветы, листья, семена, стебли, корни) как в сыром, так и в высушенном виде. Лучше использовать высушенные листья, поскольку их легче измельчать и обеспечивается более полное извлечение. Длительность отгонки составляет около 2 ч. Отгонка должна производиться не слишком быстро, так как часть пара используется произвольно, а масло при этом эмульгируется. Вследствие дешевизны и простоты аппаратуры данным способом получают большинство масел.

Необходимо отметить существенные недостатки данного метода:

относительно высокая температура перегонки некоторых душистых веществ, входящих в данное эфирное масло, может вызвать их разложение;

растворимость некоторых ароматных веществ в воде при ее конденсации из водяного пара, в связи с чем эти душистые вещества отсутствуют в составе масла после его отстаивания;

недостаточно высокая температура перегонки для некоторых труднолетучих душистых веществ, входящих в состав данного эфирного масла, в результате чего эти вещества не отгоняются из растительного сырья и, следовательно, отсутствуют в составе перегнанного масла;

наличие в большинстве ароматных масел терпенов и сесквитерпенов, уменьшающих их растворимость в спирте, а в некоторых случаях и запах.

(Сесквитерпены имеют особенный, специфичный камфорный запах, который отличается от основного запаха эфирного масла, но часто гармонизирует с ним.)

В результате получаемые при перегонке с водяным паром масла не имеют такого натурального запаха, как у эфирного масла непосредственно в растении.

3. Если компоненты масла термолабильны и подвергаются деструкции, то применяют методы экстрагирования.

Эфирные масла растворяются во многих органических растворителях [106].

В качестве растворителей используют этиловый спирт, бензол, хлороформ, метиловый спирт, ацетон, жидкий или газообразный бутан, углекислый газ, но наиболее часто применяют петролейный эфир (жидкий нефтепродукт, смесь легких углеводородов). При экстракции сырье один или несколько раз заливают растворителем, который после насыщения душистыми веществами сливают. Из слитой вытяжки, называемой мицеллой, растворитель удаляют под давлением, затем под вакуумом.

Полученные эфирные масла, называемые экстракционными или «пахучими восками» (*Essences concretes*), по своему аромату ближе к эфирным маслам, находящимся в растениях, чем масла, полученные методом паровой перегонки. В особенности это касается сырья с приятным запахом, которое при перегонке с водяным паром дает слишком мало масла (роза, нарцисс, фиалка, гвоздика). Однако растворитель экстрагирует из растений не только ароматные масла, но и воски, парафины, камеди и жиры, поэтому первичные продукты экстракции имеют твердую консистенцию и не полностью растворяются в спирте. Такие масла называют *конкретами*.

Для освобождения от балластных веществ масла экстрагируются еще раз этиловым спиртом, и после отгонки и фильтрации с охлаждением получают вторичные продукты экстракции, называемые *абсолютными маслами*.

Абсолютные масла полностью растворяются в спирте, они лишены терпенов и сесквитерпенов. При использовании в качестве экстрагента этилового спирта данную форму называют *ризиноидом*.

К экстракционным способам получения душистых масел относится и мацерация жирами. Для этого сырье в тканевых мешочках погружают в емкость с жиром на 24–48 ч при температуре от +50 до +70 °С. Операция повторяется 10–15 раз до получения запаха определенной интенсивности. Используют обычно животные жиры – говяжий или свиной, а из растительных масел – оливковое. Иногда применяют парафин с температурой плавления +60 °С. Жиры и масла должны быть чистыми, без

запаха и подготавливаются по специальной рецептуре. Затем масло извлекают спиртом.

В последнее время для извлечения эфирных масел широко используется криогенный метод с применением сжиженных под давлением газов.

4. Для термолабильных масел также используют следующие методы поглощения:

анфлераж – эфирное масло, выделяемое из свежесобранного сырья (преимущественно из цветков), поглощается твердыми высококачественными жирами;

динамическую сорбцию – масла поглощаются сорбентами (активированным углем, силикагелем).

Метод анфлеража (от франц. *enfleurer* – передавать цветочный аромат) наиболее древний. Таким способом обычно перерабатывают сырье с низким содержанием эфирных масел (жасмин, ландыш, туберозу). Метод основан на способности эфирных масел, выделяемых растениями (в основном из цветков), переходить в газовую фазу, а затем поглощаться жирами и сорбентами [106]. Этот процесс проводится в специальных рамах-шасси (размером 5×50×50), герметично собираемых по 30–40 шт. (одна на другую) в батарею. В середине такой рамы находится стеклянная пластинка, на которую с обеих сторон наносится адсорбент (активированный уголь или смесь свиного и говяжьего жира и др.). На слой адсорбента толщиной примерно 3–5 мм расстилают цветы (без чашечек) толщиной до 3 мм, причем края пластинки на 4 см остаются непокрытыми. Для увеличения поверхности поглощения жира проводят шпателем бороздки. В течение 1–3 сут испаряющиеся эфирные масла поглощаются адсорбентом. Затем сырье убирают и на рамы помещают свежее сырье. Такую операцию проводят многократно (до 30 раз), до полного насыщения адсорбента эфирным маслом. Поскольку в отработанном сырье еще содержится определенное количество эфирного масла (тяжелые фракции), то его дополнительно перерабатывают экстракцией, после чего жир, насыщенный эфирным маслом, соскабливают со стекла.

Данный продукт, имеющий достаточно высокое качество запаха, поступает на рынок как цветочная помада. Из цветочной помады душистое масло извлекают спиртом. Спиртовой экстракт вымораживают и фильтрацией удаляют из него выпавшие примеси. Затем спирт отгоняют в вакууме и получают чистое эфирное масло. В настоящее время метод анфлеража используется редко, что связано с высокой ценой конечного продукта (из 1 т лепестков розы получают 700 г эфирного масла).

Усовершенствованным методом анфлеража является метод динамической сорбции. Сырье (цветы) помещают в камеру на сетки. Затем камеру герметично закрывают и через нее продувают подогретый воздух, который, увлекая пары эфирных масел, проходит через активированный уголь или силикагель, где и происходит поглощение (сорбция) паров ароматного масла загруженных цветов. Экстрагированием сорбента (силикона или активированного угля) выделяют эфирное масло, после чего из раствора отгоняют эфир и получают чистое эфирное масло, близкое к абсолютному маслу. Такой метод перспективен и получает все большее распространение [106].

Эфирномасличное сырье для получения качественных эфирных масел обычно собирают в зоне произрастания растений в определенную фазу их развития (в период наибольшего накопления). Сбор проводят в сухую погоду после высыхания росы. Исключение составляет заготовка плодов сельдерейных – эти растения скашивают по росе, чтобы не допустить осыпания плодов.

Если эфирное масло локализовано в экзогенных эфирномасличных образованиях, то сбор ведут в утренние часы – до 12–13 ч, так как позже растения разогреваются на солнце и эфирное масло испаряется в атмосферу. Если эфирное масло локализовано в эндогенных эфирномасличных образованиях, то сырье собирают в любое время дня. Сушка сырья естественная, воздушно-тенева или искусственная. При экзогенной локализации температурный режим искусственной сушки составляет +35 °С, при эндогенной – от +35 до +40 °С.

Если в составе эфирного масла преобладают сесквитерпены и ароматические соединения, то допускается температура сушки от +45 до +50 °С. Сырье раскладывают толстым слоем. Процесс должен быть затянут во времени, так как во время сушки в растительном сырье продолжается биогенез и накопление эфирного масла. Некоторые виды сырья не сушат, а перерабатывают в свежем виде. Такие виды сырья содержат мало эфирного масла, и оно накапливается экзогенно.

Производство

Основной объем мирового производства эфирных масел (40 %) сосредоточен в странах Северной и Южной Америки, на долю Азии приходится 30 %, в Европе производится 25 % этой продукции.

На американском континенте крупнейшим производителем является Бразилия, вырабатывающая около 6 тыс. т эфирных масел, в том числе мятное, цитронелловое, сассафрасовое, лемонграссовое, эвкалиптовое, ветиверовое, пачулиевое, пальмарозовое и эфирное масло розового дерева.

Аргентина производит цитрусовое, цитронелловое, гваяковое, лемонграссовое, мятное, неролиевое эфирные масла в количестве чуть

меньше 1 тыс. т. Парагвай производит мятное и петигреневое. Гватемала, Гондурас и Мексика – цитрусовое и лемонграссовое. Сальвадор – перуанский бальзам. Гаити – неролиевое, петигреневое и ветиверовое. Колумбия – толуанский бальзам. Перу – эфирное масло розового дерева.

Наиболее крупным производителем эфирных масел в Азии является Китай, который производит мятное, цитронелловое, кедровое масло, в меньшем объеме – гераниевое, жасминовое, пачулиеое, эвгенольное, базиликовое, лемонграссовое, сандаловое, бадьяновое и имбирное масла.

Индия производит более 120 т эфирных масел (сандаловое, мятное, пальмарозовое, лемонграссовое, цитронелловое и др.) и почти столько же Индонезия (цитронелловое, гвоздичное, ветиверовое, пачулиеое, сандаловое). Большой объем эфирных масел – цитронеллового, бадьяновоого, кубебового – производит Вьетнам. В Японии вырабатывают около 200 т эфирных масел (мятное, гераниевое, цитрусовое, пачулиеое, ветиверовое, розовое), в то же время страна является одним из крупных импортеров, в Шри-Ланке – до 100 т (цитронелловое, лемонграссовое, коричное, кардамоновое).

Крупнейшим производителем эфирных масел в Европе является Испания, выпускающая до 1 500 т эфирных масел (главным образом лавандовое, эвкалиптовое, розмариновое и тимьяновое). Франция производит около 1 000 т эфирных масел (в основном лавандовое и сандаловое). Италия – основной производитель цитрусовых масел.

Болгария производит лучшее в мире розовое масло, а также укропное и др. [105].

Авторы работы [107] разработали способ получения розового эфирного масла, предусматривающий ферментацию цветков розы эфиромасличной, при этом процесс протекает в электроактивированной жидкости, которую получают электролизом 10%-го водного раствора NaCl при силе тока 0,5–0,6 А, напряжении 36 В и скорости потока жидкости в анодной и катодной зонах 5–10 см³/ч, рН = 11–14 из расчета 2,5–3,0 части по массе раствора на одну часть цветков и выдерживают 60–120 мин при перемешивании и температуре 45–50 °С. Затем в течение 4–4,5 ч проводится гидродистилляция ферментированной массы, отгонка 15–180 % дистиллята от массы сырья при скорости отгонки 15–180 см³/ч, после чего дистилляционные воды охлаждают до температуры 28–35 °С и направляют на декантацию, которую проводят в электрическом поле при подаче постоянного электрического тока величиной 0,5–0,6 А и напряжением 36 В до полного разделения.

В процессе ферментации в электроактивированной жидкости под влиянием ферментов самого цветка происходит гидролиз β-глюкозидов компонентов масла. Тем самым увеличивается содержание свободного

эфирного масла. Из-за содержания в составе эфирного β -фенилэтилового спирта (до 80 %) масло очень хорошо растворяется в воде. Увеличение степени декантации розового эфирного масла и дистилляционных вод достигается в электрическом поле при подаче постоянного электрического тока величиной 0,5–0,6 А и напряжением 36 В до полного разделения.

Электрохимический метод разделения заключается в том, что заряды на сольватных оболочках частиц розового эфирного масла начинают взаимодействовать в электрическом поле, скорость их движения увеличивается и, как следствие, розовое эфирное масло поднимается на поверхность и легко отделяется от дистилляционных вод.

2. Методы получения биотоплив из растительной биомассы

2.1. Классификация биотоплив

Биотопливо – это топливо из биологического сырья. В зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится вещество, различают три основных типа топлива:

- 1) твердые: дрова, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.;
- 2) жидкие: биодизель, биметиловый эфир, биоэтанол, биобутанол и др.;
- 3) газообразное: биогаз, биометан, биоводород.

В зависимости от происхождения и способа получения выделяют четыре поколения биотоплива.

Биотопливо первого поколения – это топливо, полученное из пищевых культур, выращенных на сельскохозяйственных угодьях. Сахар, крахмал или масло, содержащиеся в растении, трансформируются в биодизель или этанол путем переэтерификации или дрожжевого брожения.

Биотопливо второго поколения – это топливо, изготовленное из лигноцеллюлозы, или древесной биомассы, или сельскохозяйственных отходов. Сырье, используемое для производства топлива второго поколения, включает солому, многолетние травы и т.п.

Биотопливо третьего поколения – это топливо, получаемое из водорослей. Их собирают методами флотации, флокуляции или гравитационным осаждением суспензии.

Биотопливо четвертого поколения включает в себя электрическое и солнечное топливо. Электрическое топливо производится путем хранения электрической энергии в химических связях жидкостей и газов [108].

2.2. Твердое биотопливо

Межгосударственный стандарт ГОСТ 33103-2017 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива» содержит различные классификации твердых биотоплив: общую классификацию биотоплив по происхождению, классификации дров, древесной щепы, древесных пеллет, древесных брикетов, недревесных пеллет, недревесных брикетов.

По происхождению выделяют виды биотоплива, полученные:

из древесной биомассы,

травяной биомассы,

плодовой биомассы,

биомассы водных растений,

искусственных и непроизвольных смесей биомасс.

Введенный в 2017 г. Межгосударственный стандарт «Биотопливо твердое» (ГОСТ 34091-2017 «Биотопливо твердое. Номенклатура показателей качества») регламентирует технические параметры согласно именованию биотоплив, которые классифицированы следующим образом:

1) дрова (включая бревна и поленья);

2) измельченная древесина (древесная щепа, опилки, древесная стружка);

3) кора;

4) пеллеты;

5) брикеты;

6) отходы сельскохозяйственной переработки растительного сырья;

7) биотопливо из термически обработанной биомассы.

Дрова – древнейший вид топлива, используемый человечеством. В настоящее время в мире для производства дров или биомассы выращивают энергетические леса, состоящие из быстрорастущих пород (тополя, эвкалипта и др.). В России используется в основном непригодная для производства сбалансированная древесина. Весовой процентный состав любой дровяной массы примерно одинаков. В него входят до 60 % целлюлозы, до 30 % лигнина, 7–8 % сопутствующих углеводов. Остальное (1–3 %) – минеральные вещества [108].

По теплотворной способности все дрова можно разделить на три группы (ГОСТ 3243–88):

береза, бук, ясень, граб, ильм, вяз, клен, дуб, лиственница;

сосна, ольха;

ель, кедр, пихта, осина, липа, тополь, ива.

Топливные гранулы и брикеты – прессованные изделия из древесных отходов – опилок, стружки, коры, тонкой и нетрадиционной древесины, древесных остатков при вырубке лесов, а также из соломы,

сельскохозяйственных отходов (шелухи подсолнечника) и другой биомассы. Пеллеты – древесные топливные гранулы цилиндрической или сферической формы (диаметр 8–23 мм и длина 10–30 мм). Среди всех возобновляемых источников энергии пеллеты считаются одними из самых удобных в связи с их доступностью, транспортабельностью и высокой калорийностью. Существует два типа гранул:

пеллеты для отопления жилых домов (белые) – это высококачественный и более дорогостоящий вид гранул;

промышленные пеллеты – как правило, большего диаметра; из-за наличия в них высокой доли коры не имеют белого цвета, используются в производственных котельных и пр.

Отходы биологического происхождения, применяемые в качестве компонентов брикетов, – необработанные или с минимальной степенью подготовки к сжиганию: опилки, щепа, кора, шелуха, солома и др.

Древесная щепа производится путем измельчения тонкого дерева или остатков древесины при деревообработке непосредственно на деревянном мешке или древесных отходах, в производстве – с помощью мобильных рубильных станков или со стационарными рубильными станками (шредерами).

Биотопливо из термически обработанной биомассы – твердый продукт пиролиза биомассы с высоким содержанием углерода, известен как органический уголь. Считается, что высокое содержание влаги, невысокая плотность и низкая мощность на единицу массы биомассы (по сравнению с углем) делают его использование экономически непривлекательным, так как транспортные затраты на единицу энергии относительно высоки.

Пиролиз биомассы и (или) торрефикация являются привлекательными решениями, которые могут способствовать разработке экономических альтернатив использованию биоматериалов в качестве топлива. Эти процессы превращают древесные материалы в продукты (например, органический уголь) с более высокой плотностью энергии, снижают транспортные расходы, содержание влаги и риски для здоровья и безопасности, связанные с хранением древесных гранул и щепы [108].

2.3. Жидкое биотопливо

Жидкое биотопливо – современный вид биотоплива в жидком агрегатном состоянии. В настоящее время известно большое количество вариантов этого вида биотоплива, наиболее важными из которых являются биоэтанол, биометанол, биобутанол, диметиловый эфир, биодизель, бионефть.

2.3.1. Биоэтанол

По мнению ряда ученых [109–118], среди всех видов биотоплива наибольший потенциал имеет биоэтанол. Перспективность использования его в качестве экологически чистого топлива, а также как сырья для химической промышленности способствовала резкому увеличению в ряде стран финансовых затрат на соответствующие программы. В настоящее время более половины производимого в мире этанола используется как добавка к топливу (бензину) для двигателей внутреннего сгорания и лишь около 15 % в производстве спиртных напитков. В настоящее время производство биоэтанола является наиболее динамично развивающимся сектором биотопливной отрасли.

Существует два основных способа получения этанола: биотехнологический (путем спиртового брожения) и синтетический (каталитической гидратацией этилена). Из-за высокой цены на этилен, субсидированного производства этанола путем спиртового брожения и низкой конверсии этилена (менее 5 %) при повышенной температуре производство вторым способом неуклонно сокращается, но все же работы в этой области ведутся [109], этим путем производится только около 7 % этанола [110]. Более распространено получение этанола путем спиртового брожения (полученный таким способом этанол принято называть биоэтанолом).

Согласно оценкам экспертов, к 2030 г. выпуск биотоплива в мире составит 150 млн т при ежегодном приросте производства на 7–9 %. При этом преимущество будет иметь биоэтанол, себестоимость производства которого снижается быстрее по сравнению с биодизелем. Добавка этанола к бензину, используемому для двигателей внутреннего сгорания, существенно экономит энергоресурсы и снижает токсичность выхлопных газов. Смесь из 85 % этанола и 15 % бензина (E85) в настоящее время является стандартным топливом для так называемых Flex-Fuel машин, распространенных главным образом в США и Бразилии. Продается такая смесь дешевле, чем чистый бензин, а токсичность выхлопных газов снижается при этом на 20–40 % [116–121].

Биотопливо второго поколения может производиться из отходов, образующихся в результате заготовки и переработки сельскохозяйственных растений, лесозаготовки и т.д. Для производства целлюлозного этанола – одного из наиболее перспективных источников «чистой и дешевой энергии» – можно использовать самое разнообразное сырье (например, жмыхи, солому, шелуху и т.п.), что позволяет избежать дилеммы «топливо против пищи», которая была серьезной проблемой при производстве биоэтанола первого поколения из пищевого сырья.

Процесс предварительной обработки – ключевой технологический этап биоконверсии лигноцеллюлозы в биотопливо. На сегодняшний день наиболее часто используются такие методы предобработки лигноцеллюлозного сырья для производства этанола, как измельчение, обработка паром, разрушение лигноцеллюлозы аммиаком, обработка сырья с применением сверхкритического углекислого газа, щелочной гидролиз, предварительная обработка горячей водой, органосольвентные процессы, влажное окисление, озонлиз, гидролиз разбавленными и концентрированными кислотами [118]. Основным недостатком указанных методов предварительной обработки является большой расход энергоресурсов, дорогостоящих и довольно агрессивных реагентов, что приводит к формированию в реакционной среде различных типов ингибиторов, таких как карбоновые кислоты, фураны и фенольные соединения. Эти вещества подавляют рост микроорганизмов, результатом чего может стать снижение выхода биоэтанола [115–118].

Для теоретического обоснования выбора способов получения энергоресурсов из отработанной биомассы бобовых необходимо учитывать основные мировые тенденции развития биоэнергетики.

С исторической точки зрения все производители биотопливных продуктов ориентированы на продукты с добавленной стоимостью и специализированные рынки сбыта, где многофункциональные характеристики продукции часто играют решающую роль в обосновании стоимости конечного продукта. Переход от нефтехимических топлив к устойчивому использованию биотоплив обусловлен рядом факторов [119–121]:

- 1) снижением запасов нефти, газа, угля и других полезных ископаемых;
- 2) возможностями развития и диверсификации биовозобновляемых источников энергии;
- 3) необходимостью решения глобальных климатических проблем, в том числе сокращения выбросов парниковых газов;
- 5) требованием защиты природных экосистем в зонах добычи нефти, угля и т.д.;
- б) стимулированием развития современных экологичных сельскохозяйственных производств и переходом сельскохозяйственных предприятий к самообеспечению (хотя бы частичному) возобновляемыми источниками энергии, а в перспективе – к формированию энергонезависимого сельхозпроизводства.

Биоконверсия лигноцеллюлозной биомассы в биоэтанол является одной из приоритетных областей научных исследований. Лигноцеллюлозный этанол производится из недорогого и доступного сырья, которое может снизить зависимость от ископаемого топлива.

Использование биоэтанола в качестве топлива способствует уменьшению загрязнения окружающей среды, поскольку выбросы CO₂ при сжигании биоэтанола равны объему CO₂, поглощаемому растениями из атмосферы в процессе фотосинтеза. Этанол в качестве биотоплива позволяет снизить содержание ароматических углеводородов в бензине, повысить октановое число [116].

Сырье, содержащее лигноцеллюлозу для производства биоэтанола, включает шесть основных групп: растительные остатки (жмых тростника и сладкого сорго, кукурузную муку, различные виды соломы, рисовую шелуху, оливковые косточки и мякоть), лиственные породы (осину, тополь), хвойные породы (сосну, ель), отходы целлюлозы (макулатуру, переработанный бумажный осадок), травянистую биомассу (сено люцерны, просо и другие виды трав) и твердые бытовые отходы.

В работе [122] предложены способы получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья.

Биомассу мискантуса с влажностью 35 % подвергают химической обработке раствором надуксусной кислоты с концентрацией 10 % при температуре 98 °С в течение 3 ч, после чего промывают до нейтральной реакции. Ферментативный гидролиз проводят при температуре 50 °С и активной кислотности 3,5 ед. рН. Концентрация субстрата составляет 45 г/л. Ферментные препараты «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВГХ» вносят в расчете 0,02 г фермента на 1 г субстрата. Продолжительность ферментативного гидролиза составляет 64 ч. Затем ферментативный гидролизат охлаждают до 30 °С, вносят засевные дрожжи *Schizosaccharomyces pombe* в количестве 9 % и в течение 72 ч проводят спиртовое брожение, совмещенное с осахариванием. Биоэтанол выделяют методом ректификации. Выход биоэтанола из 1 т мискантуса составляет 17 дал.

Биомассу плодовых оболочек овса с влажностью 5 % подвергают химической обработке раствором серной кислоты с концентрацией 1 % при температуре 90 °С в течение 16 ч, а затем промывают до нейтральной реакции. Ферментативный гидролиз проводят при температуре 46 °С и активной кислотности 6,0 ед. рН. Концентрация субстрата составляет 70 г/л. Ферментные препараты «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВГХ» вносят в расчете 0,02 г фермента на 1 г субстрата. Продолжительность ферментативного гидролиза 30 ч. Затем вносят бактерии *Zygotomas mobilis* в количестве 10 % и в течение 40 ч проводят спиртовое брожение, совмещенное с осахариванием. Биоэтанол выделяют методом ректификации. Выход биоэтанола из 1 т плодовых оболочек овса составляет 21 дал.

Биомассу свекловичного жома с влажностью 50 % подвергают химической обработке 7%-м раствором азотной кислоты при температуре 96 °С в течение 9 ч, после чего промывают до нейтральной реакции. Ферментативный гидролиз проводят при температуре 40 °С и активной кислотности 5,6 ед. рН. Концентрация субстрата составляет 60 г/л. Ферментные препараты «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВGX» вносят в расчете 0,02 г фермента на 1 г субстрата. Продолжительность ферментативного гидролиза 24 ч. Затем ферментативный гидролизат охлаждают до 30 °С, вносят дрожжи *Schizosaccharomyces pombe* в количестве 10 % и в течение 56 ч проводят спиртовое брожение, совмещенное с осахариванием. Биоэтанол выделяют методом ректификации. Выход биоэтанола из 1 т свекловичного жома составляет 8,9 дал.

Биомассу соломы льна-межеумка с влажностью 9 % подвергают химической обработке 14%-м раствором соляной кислоты при температуре 85 °С в течение 4 ч, затем промывают до нейтральной реакции. Ферментативный гидролиз проводят при температуре 42 °С и активной кислотности 4,2 ед. рН. Концентрация субстрата составляет 90 г/л. Ферментные препараты «Целлолюкс-А» и «Брюзайм ВGX» вносят в расчете 0,02 г фермента на 1 г субстрата. Продолжительность ферментативного гидролиза 14 ч. Затем вносят дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* в количестве 5 % и в течение 42 ч проводят спиртовое брожение, совмещенное с осахариванием. Биоэтанол выделяют методом ректификации. Выход биоэтанола из 1 т соломы льна-межеумка составляет 12,1 дал [122].

В работе [123] предложен способ получения биоэтанола, включающий предварительную обработку сырья. Проводят сбор и измельчение зеленой массы сырья с получением сока. К полученному соку добавляют дрожжи. Процесс брожения осуществляют в течение 3–5 дней. Проводят дистилляцию с получением спирта-сырца, а затем ректификацию спирта-сырца с получением конечного продукта – биоэтанола. При этом в качестве сырья для получения биоэтанола используют борщевик дикорастущий и культивируемый, содержащий 17–31 % сахарозы от фазы бутонизации до фазы цветения. Технический результат – снижение использования культур продовольственного назначения в качестве исходных компонентов для получения биоэтанола, ограничение распространения и вредоносности борщевика как агрессивного инвазионного вида.

2.3.2. Биометанол

Метанол производился из древесины еще в 1900-х гг. [124], в результате чего за ним закрепилось второе название – древесный спирт. Тем не менее из-за своей малой производительности (из 1 т твердой массы

получали 6 галлонов (22,7 л) метанола) данная технология была заменена методом конвертации природного газа.

В процессе окисления биомассы может образоваться от 40 до 60 % спирта. Биометанол производится из любой растительной биомассы (шелухи зерен и семечек, сухих листьев), а также из органического мусора.

Биометанол, т.е. метанол биологического происхождения, можно получить из различных источников. Черный щелок, образующийся в процессе сульфатной варки целлюлозы (в крафт-процессе), был предложен в качестве сырья при производстве метанола, предназначенного для использования в качестве неископаемого топлива. Для этого черный щелок газифицируют с получением смеси водорода и монооксида углерода (синтез-газа), а смесь затем конвертируют в метанол.

Биометанол также получают в качестве побочного продукта в процессе выделения целлюлозы из древесины. В крафт-процессе нежелательные побочные реакции сульфида натрия с различными компонентами древесины приводят к образованию большого числа различных органических серосодержащих соединений. При испарении черного щелока образуется конденсат, содержащий биометанол. Однако этот биометанол загрязнен вышеуказанными соединениями серы и имеет очень неприятный характерный запах. На целлюлозно-бумажных фабриках загрязненный метанол традиционно сжигали с целью высвобождения содержащейся в нем энергии и разрушения компонентов, придающих неприятный запах.

Описанный в источнике [124] способ производства биометанола включает в себя следующие стадии:

а) неочищенный биометанол, выделенный из черного щелока, очищают, подвергают риформингу с получением биоводорода и выделяют очищенный биоводород;

б) получают поток биоуглеводородов с использованием способа, выбранного из реакции Фишера – Тропша для получения синтез-газа из биомассы, гидродеоксигенации биологических триглицеридов или жирных кислот либо их комбинаций. При этом получение потока биоуглеводородов на стадии б) включает в себя по меньшей мере одну операцию, выбранную из регулирования соотношения водорода и монооксида углерода в синтез-газе, крекинга/изомеризации парафинов Фишера – Тропша, гидродеоксигенации вышеуказанных биологических триглицеридов или жирных кислот, гидроизомеризации n-парафинов и восстановления катализаторов;

в) очищенный биоводород, полученный на стадии а), используют в качестве источника водорода по меньшей мере в одной операции из определенных на стадии б); полученный поток биоуглеводородов разделяют

на фракции, по меньшей мере из одной из этих фракций выделяют биотопливо.

Биометанол может быть подвергнут риформингу совместно с потоком (или потоками) газов, выделяющихся в одной или нескольких технологических стадиях процесса производства биотоплива и содержащих газообразные компоненты, пригодные для получения водорода посредством риформинга. Образующийся биоводород обычно применяют непосредственно для производства биотоплива.

Изобретение [124] также предлагает комплексную установку для производства биотоплива, включающую в себя:

установку для получения целлюлозы с использованием крафт-процесса и побочного продукта – черного щелока;

блок для выделения неочищенного биометанола из черного щелока;

блок для очистки биометанола;

риформинг-блок для переработки очищенного биометанола с получением газовой смеси, содержащей биоводород;

блок для очистки водорода, предназначенный для очистки указанной газовой смеси с получением очищенного биоводорода;

блок для производства биотоплива на основе биоуглеводородов, полученных из вышеуказанного биоводорода и биомассы.

Авторами работы [125] разработан еще один способ получения биометанола на целлюлозных предприятиях – из растительной биомассы путем метанового сбраживания. Однако поскольку биометанол отличается от биоэтанола пониженной теплотой сгорания (около 16 МДж/л), высокой гигроскопичностью, коррозионной агрессивностью и токсичностью паров, производство биометанола из растительной биомассы в качестве жидкого моторного топлива сегодня не представляет промышленного интереса.

2.3.3. Биобутанол

Бутанол – бесцветная жидкость с характерным запахом, широко применяемая в промышленности.

Основным преимуществом биобутанола является более высокая, чем у биоэтанола, теплотворная способность (близкая к бензину).

Бутанол стали производить в начале XX в. с использованием бактерий *Clostridium saccharobutylicum* или *Clostridia acetobutylicum*. Однако ряд существенных факторов, таких как ингибирование продуктом микроорганизмов, высокая концентрация побочных продуктов брожения и высокая потребность в энергии для дистилляции, остановили прогресс коммерциализации процесса. Постоянно прилагаются усилия для решения данных проблем с помощью биохимических подходов [126].

Бутанол не обладает коррозионными свойствами, поэтому может транспортироваться через существующую инфраструктуру. Он допускает смешение с традиционным топливом, может использоваться в топливных элементах и в качестве сырья для производства водорода [126–129].

Сырьем для производства биобутанола могут быть сахарный тростник, свекла, кукуруза, пшеница, маниока, а в дальнейшем и целлюлоза [126, 131].

Субстраты на основе крахмала рассматриваются в качестве сырья для биобутанола первого поколения. При выборе субстрата для крупномасштабного промышленного производственного процесса учитывают доступность, стоимость субстрата, возможность транспортировки и способ переработки биомассы [130]. Многочисленные отходы на основе переработки крахмалосодержащих культур, таких, например, как маниока, кукуруза, сахарный тростник, картофель, пшеница, тапиока, упаковочный арахис, могут использоваться при ферментативном производстве бутанола [131–133].

2.3.4. Биопропанол

Как и биобутанол, биопропанол представляет собой биоспирт с высокой теплотворной способностью. Биопропанол может быть использован при получении пропилена – продукта, который можно применять для этерификации жиров и масел в производстве биодизеля. Биопропанол может быть получен благодаря микроорганизму *Clostridium* или генетически модифицированной *E. coli*. Перспективно коммерческое производство биопропанола из глюкозы, получаемой из биомассы. Однако наиболее высокая концентрация биопропанола, полученная экспериментально, по-прежнему намного ниже, чем титр при производстве биоэтанола [108].

2.3.5. Диметиловый спирт

Диметиловый эфир может быть изготовлен как из угля, природного газа, так и из биомассы. Большое количество диметилового эфира производится из отходов целлюлозной бумаги. Разжижается при низком давлении.

Диметиловый эфир – экологически чистое топливо без содержания серы; концентрация оксидов азота в выхлопных газах на 90 % меньше, чем в бензине. Использование диметилового эфира в качестве топлива весьма перспективно, так как не требует специальных фильтров, однако для этого необходимо модернизировать системы электроснабжения (установка газовых баллонов, регулировка смеси) и зажигание двигателя, что не является трудоемким и затратным мероприятием [108].

2.3.6. Биодизель

Биодизель – топливо на основе жиров животного, растительного и микробного происхождения, а также продуктов их этерификации. В качестве сырья может использоваться рапсовое, соевое, пальмовое, кокосовое масло или другие сырые масла, а также пищевые отходы. Разрабатываются технологии производства биодизеля из водорослей. В настоящее время также разрабатывается способ получения биодизеля из влажной биомассы водорослей путем гидролиза липидов и переэтерификации *in situ*. Это двухступенчатый процесс: сначала внутриклеточные липиды гидролизуются субкритической водой, а жирные кислоты восстанавливаются в твердой части, после чего твердые вещества переэтерифицируются в метиловые эфиры жирных кислот. Данный процесс исключает использование органических растворителей, катализаторов и сушку биомассы [108].

Впервые растительное масло, аналог биодизеля, было применено в качестве топлива в двигателе внутреннего сгорания в 1900 г. на Международной выставке в Париже [134]. На этом опытном образце Рудольф Дизель продемонстрировал работу двигателя на арахисовом масле. Он отметил: «Растительные масла в качестве топлива могут казаться сегодня малозначимыми, однако со временем они будут так же важны, как ископаемые топлива». Действительно, из-за низких цен на ископаемые энергоносители интерес к биотопливу на начальном этапе развития автомобилестроения довольно быстро угас и возродился только в периоды энергетических кризисов, во время и после Второй мировой войны [134–142]. В результате во многих странах возобновились исследования, направленные на получение альтернативного топлива на основе растительных масел. Однако было установлено, что непосредственное использование растительных масел, т.е. смесей триацилглицеринов, в двигателях внутреннего сгорания неэффективно ввиду их высокой вязкости. Для решения этой проблемы было предложено использовать в качестве биодизеля не смеси жиров, а продукт их переработки – алкиловые эфиры жирных кислот.

В настоящее время биодизель является одним из наиболее широко применяемых альтернативных источников энергии для транспорта. Однако его доля по отношению к традиционному нефтяному топливу, используемому для нужд транспорта, достигла лишь 1–1,5 % [134, 144–150].

Биодизель обычно применяется в качестве 2–25%-й добавки к обычному дизельному топливу (смеси биодизеля с дизельным топливом обозначают буквой «В» с указанием процентного содержания биодизеля) и изредка в качестве полного заменителя дизеля.

Как сырье для производства биодизеля первого поколения были предложены сельскохозяйственные культуры – пшеница, рапс, соя, подсолнечник, кукуруза, сахарная свекла, из которых получали масла для дальнейшей переработки. Затем спектр сырьевых растительных масел был расширен за счет несъедобных или малопригодных в пищу культур, таких как ятрофа, масличная пальма и др. В настоящее время страны, лидирующие в промышленном производстве биодизеля, используют в качестве сырья в основном рапс, сою и масличную пальму. При этом урожайность сырьевых культур варьируется в широких пределах: от 408 л биодизеля на 1 га для сои до 4 515 л/га для масличной пальмы.

За последние три десятилетия мировой рост потребностей в биодизельном топливе привел к закономерному увеличению площадей сельскохозяйственных угодий, занятых сырьевыми культурами, в 2–3 раза. Согласно расчетам Международного энергетического агентства, доля пахотных земель, используемых под «биодизельные» культуры, к 2030 г. может увеличиться до 53 млн га (3,8 % общей пахоты) с 14 млн га (1 %) в 2004 г. И хотя сейчас масличные культуры, целенаправленно выращиваемые для переработки в биотопливо, составляют лишь 3–4 % от всей биомассы сельскохозяйственных растений, увеличение объемов их выращивания послужило толчком к изучению ряда вопросов, определяющих дальнейшее развитие производства биодизеля первого поколения.

Наиболее важным вопросом стало противостояние биоэнергетики, основанной на сельскохозяйственном сырье, и пищевого сектора экономики. Для выращивания масличных культур требуются качественные пахотные площади, потенциал которых во многих регионах мира весьма ограничен. В результате выращивания масличных растений для производства биотоплива сокращается количество посевных площадей для возделывания продовольственных культур, что приводит к росту цен на продукты питания. В качестве одного из способов решения этой проблемы предлагается использование в производстве малоценного растительного сырья. Предлагается также освоение бросовых неплодородных земель для выращивания непищевых культур с высоким содержанием масел [134]. Однако следует учитывать, что вовлечение все новых земель в сельскохозяйственные циклы может привести к негативным экологическим последствиям: сокращению площадей природных экосистем, снижению биоразнообразия, вымиранию видов.

Еще одним недостатком сельскохозяйственного сырья является его высокая стоимость, достигающая 80 % от общей стоимости биодизеля первого поколения. Очевидно, что значительные затраты на получение сельскохозяйственного сырья вызваны необходимостью использования

сельскохозяйственной техники, пестицидов, удобрений, проведения регулярных работ по восстановлению плодородия почв, селекционных и генно-инженерных работ для повышения урожайности сырьевых культур. Стоимость биодизеля первого поколения значительно колеблется в зависимости от урожайности сырьевых культур.

Перечисленные экономические и экологические проблемы, связанные с производством биодизеля первого поколения, ограничивают развитие данного сектора энергетики [151, 152–155]. Поэтому производство биотоплива из сырья непищевого назначения, т.е. биодизеля второго и третьего поколений, приобретает все большую актуальность.

К биотопливу второго поколения относят топливо, произведенное из любых отходов (коммунально-бытовых, пищевой и деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства). Очевидно, что производство такого биодизельного топлива позволит не только избежать конкуренции биоэнергетики с пищевым сектором экономики, но и решить, по крайней мере частично, проблемы утилизации отходов различных производств. Прогнозируется также снижение стоимости такого биодизеля ввиду отсутствия затрат на производство исходного сырья.

Одним из перспективных видов сырья для производства биотоплива второго поколения признаны непригодные в пищу жиры (отработанные пищевые жиры и масла, определяемые в международной литературе как *yellow grease*). По оценкам специалистов, на каждого жителя крупного города ежегодно приходится около 4 кг таких отходов. Еще больше жиросодержащих отходов можно выделить из сточных вод больших городов (*brown grease*) – их масса составляет около 6 кг/год на каждого жителя. Легко подсчитать, что для города с населением 1 млн человек количество *yellow grease* и *brown grease* составляет около 10 тыс. т/год, из которых можно получить примерно такое же количество биодизельного топлива.

Биотопливо третьего поколения получают из биомассы микроводорослей или гетеротрофных микроорганизмов. Выделение биотоплива третьего поколения обусловлено тем, что сырьем для него служит целенаправленно выращиваемая биомасса, которая не является пищевым источником, но и не может быть отнесена к отходам. Вместе с тем второе и третье поколения биотоплива зачастую рассматриваются совместно и считаются улучшенным топливом (*advanced biofuel*), в отличие от стандартного биодизеля первого поколения, получаемого из пищевого сырья.

Для выращивания микроводорослей используют открытые и закрытые пруды, а также биореакторы. Затраты на создание и поддержание открытых прудов относительно невелики, однако при этом невысоки

выход биомассы, температура и освещенность, а следовательно, и значительно варьируется продуктивность и существует риск заражения иными штаммами. Очевидно также, что эффективное культивирование водорослей в открытых водоемах возможно лишь в регионах с теплым климатом и интенсивной инсоляцией. В свою очередь, технологии выращивания микроводорослей в биореакторах позволяют достичь существенно большего выхода биомассы, но отличаются большими затратами на создание и поддержание таких систем. В биореакторах, наряду с необходимостью рециркуляции и газообмена культивационной среды, следует поддерживать оптимальную температуру. Использование для этой цели сбросного тепла электростанций способно удовлетворить до 77 % тепловых потребностей биореакторов, что делает производство биодизеля из микроводорослей более привлекательным экономически. Однако теплообмен открытым способом может приводить к заражению культур посторонней микрофлорой, а альтернативная закрытая система теплообмена значительно увеличивает стоимость производства.

Существенным недостатком микроводорослей как сырья для биодизельного топлива является высокое содержание в липидах полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), что приводит к снижению окислительной стабильности и ухудшению некоторых других топливных характеристик биодизеля [134, 153–155].

Получение биодизельного топлива

Липидную фракцию семян и плодов сельскохозяйственных культур растений получают, как правило, прессованием. Если в качестве сырья используются биоресурсы с более сложным химическим составом по сравнению с сельскохозяйственным сырьем, первоначальной стадией технологического процесса является экстракция липидов. Наиболее часто экстракцию выполняют с помощью отдельных органических растворителей (хлороформа, гексана, толуола) или их смесей (метод Фолча и др.). Нередко для повышения эффективности экстрагирования растворителями биомассу предварительно высушивают и гомогенизируют или проводят экстракцию при повышенных давлении и температуре, электрических импульсах. Весьма эффективным и экологически безопасным методом служит суперкритическая флюидная экстракция, но этот метод мало распространен из-за его высокой стоимости. Сырье сложного состава, например биомассу водорослей, иногда обрабатывают и более дешевым прессованием, однако это позволяет выделить лишь около 70 % липидной фракции.

Для получения биодизеля выделенную из сырья липидную фракцию, содержащую преимущественно триацилглицерины (ТАГ), подвергают химической переработке. В основе этого процесса лежит реакция

переэтерификации (т.е. взаимодействие ТАГ и иных сложных липидов со спиртами), протекающая при нагревании и в присутствии катализатора. Переэтерифицирующим агентом является какой-либо спирт. Наиболее часто используют метанол ввиду его низкой стоимости по сравнению с другими спиртами. В этом случае реакцию переэтерификации называют метанолизом.

В результате переэтерификации образуются два ценных продукта – глицерин и смесь метиловых эфиров жирных кислот, которые необходимо разделить и очистить от примесей. После прохождения стадии очистки и при условии соответствия требованиям стандартов полученная смесь метиловых эфиров жирных кислот может использоваться в качестве биодизеля. Глицерин также нередко выделяют из реакционной смеси и после очищения применяют в промышленности, сельском хозяйстве, медицине.

Условия реакции, такие как температура, время, соотношение реагентов и тип используемого катализатора, зависят от химического состава исходного сырья и в каждом конкретном случае подбираются экспериментально таким образом, чтобы выход целевого продукта – биодизельного топлива – был максимальным. Важно отметить, что выход целевого продукта определяется также и качеством подготовки исходного сырья. Тем самым выбор условий подготовки и переработки исходного сырья в биодизель может оказывать значительное влияние на стоимость и качество получаемого биотоплива.

Выделенная из сырья липидная фракция может содержать примеси, такие как свободные жирные кислоты (СЖК), вода и др. В связи с этим перед проведением реакции переэтерификации, как правило, проводят дополнительную обработку сырья.

Снижение доли СЖК необходимо в случае использования щелочных катализаторов, так как последние реагируют с кислотами с образованием солей. Протекание реакции омыления во время переэтерификации нежелательно: снижается выход биодизеля, затрудняется процесс разделения метиловых эфиров жирных кислот и глицерина. Кроме того, затрачивается большее количество катализатора, поскольку часть его вступает в реакцию омыления. Следовательно, если содержание СЖК в исходном сырье превышает 1–2,5 %, то щелочные катализаторы не используют либо проводят предварительную подготовку сырья.

Для снижения процентного содержания СЖК в исходном сырье применяют методы паровой дистилляции, экстракции спиртом и этерификации в присутствии катализатора. Метод паровой дистилляции осуществляется при повышенных температурах и малоэффективен. Экстракция спиртом осложняется плохой растворимостью в нем СЖК.

Таким образом, наиболее эффективным и простым является метод этерификации. В качестве катализатора используют кислоту или йод. Преимущество йода как катализатора заключается в возможности его многократного использования, так как йод можно легко отделить от продуктов реакции. Однако при высоком исходном содержании СЖК в сырье образуется большое количество воды, которая ингибирует протекание реакции. В этом случае для того, чтобы существенно снизить концентрацию СЖК, этерификация исходного сырья должна быть проведена несколько раз.

В качестве альтернативы многократной этерификации для сырья, содержащего большое количество СЖК, предложен метод этерификации не метанолом, а трехатомным спиртом (глицерином) при высокой температуре (200 °С) в присутствии катализатора (хлорида цинка). В реакции образуются преимущественно моно- и диацилглицерины, а вода испаряется. Недостатками этого метода являются относительно низкая скорость реакции и необходимость поддержания высокой температуры.

Соотношение исходных реагентов оказывает определяющее влияние на выход биодизельного топлива. При сложном составе липидной фракции сырья и/или использовании кислотного катализатора переэтерификацию проводят при значительном избытке переэтерифицирующего агента и соотношение колеблется в пределах 20:1–60:1.

Температура и продолжительность реакции переэтерификации относятся к одним из главных факторов, влияющих на выход целевого продукта. Так, повышение температуры приводит к увеличению скорости переэтерификации за счет снижения вязкости липидов. Однако при превышении оптимального уровня температуры может снизиться выход биодизеля, поскольку скорость побочной реакции (омыления) при этом резко возрастает. Как правило, оптимальный температурный режим реакции определяется температурой кипения переэтерифицирующего агента (спирта) и составляет при использовании метанола 60–65 °С.

Разделение биодизеля и глицерина основано на различиях в их полярности либо плотности. Различие в плотности биодизеля (880 кг/м³) и глицеринсодержащей фазы (>1 050 кг/м³) позволяет использовать простые методы разделения, такие как гравитационное осаждение, центрифугирование, фильтрование.

Гравитационное осаждение является дешевым методом разделения продуктов реакции переэтерификации, однако требует значительных временных затрат (1–8 ч). Центрифугирование дает возможность разделить продукты реакции значительно быстрее, но его применение ограничено по причине высокой стоимости.

В последние годы предложен метод отделения и очистки биодизеля пропусканием через мембранные фильтры (обычно используют микропористые керамические мембраны). Этот метод позволяет получить биодизель высокой степени очистки без значительных энергетических затрат.

Получаемый после реакции переэтерификации биодизель, т.е. смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), должен соответствовать требованиям стандартов, регламентирующих его чистоту и содержание различных примесей. В связи с этим очистка МЭЖК – обязательная стадия процесса получения биодизельного топлива. Неочищенный биодизель может содержать различные примеси, оказывающие отрицательное влияние на его физико-химические и, как следствие, эксплуатационные свойства. При влажной очистке к неочищенному биодизелю добавляют определенное количество смеси воды и кислоты. Поскольку глицерин и метанол хорошо растворяются в воде, этот метод весьма эффективен. Добавление к воде некоторого количества кислоты (наиболее часто используют фосфорную, соляную или серную) дает возможность нейтрализовать остатки щелочного катализатора и снизить концентрацию натриевых/калиевых солей жирных кислот, что, в свою очередь, уменьшает образование эмульсии. Использование горячей воды повышает эффективность очистки. Процесс заканчивают, когда очередная добавленная порция воды остается прозрачной, что свидетельствует о полном удалении примесей. После очистки МЭЖК осушают, как правило, под вакуумом, и это требует значительных энергетических и временных затрат.

Одним из недостатков указанного метода очистки биодизеля является образование больших объемов загрязненной воды (до 28 % от исходного объема липидов). Так, в Таиланде при ежедневном производстве около 350 000 л биодизеля количество воды, загрязняемой при его очистке, составляет около 70 000 л/день. Присутствие в воде загрязняющих веществ ингибирует рост и размножение микроорганизмов, что, в свою очередь, затрудняет ее очищение путем естественной деградаци. Другим недостатком этого метода признано образование эмульсии воды с мылом, что приводит к значительным потерям (до 18 %) метиловых эфиров жирных кислот. Несмотря на перечисленные недостатки, данный метод очистки биодизеля от примесей в настоящее время наиболее распространен.

Для очистки МЭЖК от примесей используют также органические растворители, такие как петролейный эфир, гексан. Растворитель добавляют к реакционной смеси в соотношении 1:1 и экстрагируют МЭЖК при комнатной температуре. Однако для последующего удаления мыла и

катализатора также требуется использование воды. Органический слой промывают, как правило, горячей водой (около 50 °С) до достижения нейтрального рН, после чего органическую смесь пропускают через осушитель (безводный сульфат натрия или магния) и удаляют растворитель на роторном вакуумном испарителе. Очевидно, что данный метод очистки биодизеля имеет несколько серьезных недостатков: загрязнение воды, использование значительных объемов токсичных органических растворителей и оборудования для их удаления, что в итоге ведет к удорожанию готового продукта. Тем не менее этот способ хорошо подходит для сырья с низким содержанием липидов, например различных отходов.

Для очистки биодизеля применяют также технологии с использованием различных сухих адсорбентов, в качестве которых наиболее широко используют силикаты (магнезол, трисил), ионообменные смолы, активированный уголь, глину и др. Эти адсорбенты способны связывать кислоты и щелочи и имеют высокое сродство к полярным органическим веществам, таким как метанол, глицерин, мыла. Кроме того, адсорбенты позволяют устранить нежелательное окрашивание биодизеля, получаемого из некоторых биоресурсов. Очистка биотоплива при помощи адсорбентов дает возможность получить продукцию высокого качества. Данный способ очистки МЭЖК позволяет избежать образования эмульсии и больших объемов загрязненной воды, не требует осушения биодизеля и значительных временных затрат, что снижает расходы.

Несмотря на вышеперечисленные достоинства, очистка биодизельного топлива от примесей с помощью адсорбентов не так распространена, как очистка с помощью воды. Основным лимитирующим фактором является малоизученность процесса. Кроме того, адсорбенты не всегда способны эффективно снизить содержание определенных примесей в топливе. Так, после очистки с помощью ионообменных смол содержание остаточного метанола в биодизеле превышало уровень, регламентированный стандартами.

Для очистки биодизеля применяют также мембраны, позволяющие пропускать лишь определенные компоненты смеси. Мембраны могут быть гомо- и гетерогенными, твердыми или жидкими, симметричной и асимметричной структуры, положительно или отрицательно заряженными либо нейтральными.

Мембранная очистка МЭЖК позволяет получать биодизельное топливо высокой степени чистоты, при этом не требуется использовать воду, органические растворители, осушители, вакуумное испарение, что существенно снижает затраты на процесс отделения и очистки биодизеля. Недостатком данной технологии является неустойчивость ряда мембран к

органическим веществам, под действием которых они достаточно быстро разбухают и теряют свои свойства. Очистка биодизеля с помощью мембран – относительно новый метод. В настоящее время интенсивно исследуется влияние типа используемых мембран, давления, температуры, скорости потока и взаимодействий между компонентами, проходящими через мембраны, на качество и скорость очистки биодизеля. Это поможет определить потенциал данной инновационной технологии.

По сравнению с традиционным дизельным топливом биодизель обладает рядом преимуществ. Во-первых, биодизель, как и любой другой вид биотоплива, является возобновляемым источником энергии. Цикл, включающий производство (выращивание биомассы) и использование биодизеля (сжигание в двигателях), в итоге не ведет к техногенной эмиссии и накоплению углекислого газа в атмосфере, в отличие от цикла добычи ископаемого топлива и сжигания нефтепродуктов. Во-вторых, биодизельное топливо относят к экологически чистым источникам энергии, поскольку негативные последствия его применения для окружающей среды существенно меньше по сравнению с нефтепродуктами. Так, содержание ароматических углеводородов и других веществ, обладающих канцерогенными, мутагенными, тератогенными свойствами для живых организмов, в биодизеле ниже по сравнению с нефтепродуктами; при попадании в почву или воду биодизель, как и нефть, полностью разлагается микроорганизмами. Биодизель практически не содержит серу, что приводит к существенному уменьшению выбросов SO_2 в атмосферу по сравнению с традиционным дизельным топливом. Вследствие большего процентного содержания кислорода процесс сгорания биодизеля гораздо эффективнее, если сравнивать с дизельным топливом. По данным большинства исследований, в выхлопных газах двигателя, образующихся при сгорании биодизеля, значительно (в среднем на 50 %) снижается содержание углеводородов, твердых частиц сажи, монооксида углерода, а также ароматических соединений по сравнению с традиционным дизелем.

Биодизель характеризуется отличными смазочными свойствами, поэтому даже незначительная его добавка (1–2 %) к традиционному дизелю заметно улучшает смазочные характеристики топлива. Более высокая температура воспламенения (не менее 120 °C) по сравнению с дизелем делает его использование и хранение более безопасным (Knothe, 2005; Demirbas, 2009a; Huang et al., 2010).

Несмотря на положительные аспекты применения биодизеля, предстоит решить ряд проблем, связанных с развитием эффективного производства данного вида топлива. В настоящее время ряд его эксплуатационных характеристик требует улучшения.

Повышенная вязкость топлива негативно влияет на работу топливных насосов и систему фильтрации, вследствие чего нарушается подача топлива в камеру сгорания, снижается эффективность сгорания, увеличивается расход топлива, может происходить полимеризация вещества с образованием отложений в двигателе.

Низкая окислительная стабильность – одна из главных проблем использования биодизельного топлива. Вследствие окисления топлива ухудшается ряд его эксплуатационных характеристик (увеличивается вязкость, перекисное и кислотное число). Из-за низкой устойчивости к окислению биодизель имеет ограниченные сроки хранения (3–6 месяцев). В ряде случаев окислительная стабильность биодизельного топлива не удовлетворяет требованиям стандартов, что означает необходимость добавки антиоксидантов, а это увеличивает стоимость биодизеля и снижает его чистоту.

Существенным недостатком биодизельного топлива является его невысокая теплотворная способность (на 5–20 % меньше, чем у дизеля), что увеличивает расход топлива. Относительно высокая температура кристаллизации биодизеля накладывает ограничения на температурный диапазон эксплуатации и хранения. Например, биодизель, полученный из арахисового масла, начинает кристаллизоваться уже при температуре 10 °С, следовательно, использование такого топлива при более низких температурах приведет к отрицательным последствиям для топливной системы – отложению восков и засорению фильтров и топливных трубопроводов.

В целом можно выделить два основных подхода к решению указанных проблем производства и применения биодизеля. Первый подход подразумевает использование современных видов биодизельного топлива и минимизацию недостатков их эксплуатационных характеристик за счет применения смесевых топлив с низким содержанием биодизеля. В этом случае недостатки топливных характеристик биодизеля не будут оказывать существенного влияния на топливную систему. С другой стороны, для использования биодизеля и смесевых топлив предлагается модифицировать двигатель (включая подогрев топливного бака, изготовление топливных шлангов, прокладок из устойчивых к биодизелю материалов и др.).

Второй подход нацелен на получение биодизельного топлива с лучшими эксплуатационными характеристиками и меньшей себестоимостью. Несомненно, технология получения (подготовка сырья, условия реакции, очистка от примесей) существенно влияет на качество конечного продукта. Однако известно, что именно жирнокислотный состав сырья, используемого для производства биодизельного топлива, оказывает определяющее влияние на эксплуатационные характеристики последнего.

Как показано выше, стоимость биодизельного топлива также в значительной степени обусловлена стоимостью исходного сырья. В этой связи актуальными задачами биоэнергетики являются поиск дешевых сырьевых источников, характеризующихся оптимальным химическим составом, и разработка простых и экономичных технологий переработки.

2.3.7. Биогаз/биометан

Биогаз – это газ, состоящий в основном из метана (CH_4) и углекислого газа (CO_2), смешанных в различных пропорциях, в зависимости от состава исходного органического вещества. Основными источниками биогаза являются отходы жизнедеятельности животных и сельскохозяйственные промышленные отходы, а также отходы городских очистных сооружений и органическая фракция бытовых отходов. При производстве биогаза путем анаэробного брожения могут использоваться все виды органических материалов, кроме лигнина. Очищенный биогаз уменьшает выбросы парниковых газов, и его использование в качестве топлива в автомобиле имеет ряд других преимуществ в плане экологии (например, биогаз производит меньше оксидов азота, углеводородов и окиси углерода, чем бензин или дизельное топливо). Кроме того, двигатели, работающие на очищенном биогазе, более тихие.

Биогаз образуется в результате анаэробных процессов, т.е. биологических процессов разложения без участия кислорода, что позволяет получать биогаз из органических веществ, образующихся на свалках или в закрытых реакторах, широко известных как анаэробные реакторы. Дегазация свалок улучшает условия безопасности их эксплуатации, и во многих случаях используется энергия собранного биогаза. Органическое вещество (субстраты) подается в анаэробные реакторы, где поддерживаются определенные условия (время пребывания, температура и т.д.). Чтобы максимизировать производство биогаза в реакторах, различные субстраты смешивают с целью обеспечения достаточной концентрации питательных веществ, необходимых анаэробным микроорганизмам.

Биогаз примерно на 65–70 % состоит из метана (CH_4) и на 25–30 % из углекислого газа (CO_2), а также из небольшого количества других газов, таких как сероводород (H_2S), с типичной теплотворной способностью 21–24 МДж/м³. В биогазе также могут присутствовать следы водорода (H_2), азота (N_2), аммиака (NH_3) и кислорода (O_2). Обычно смесь насыщена водяным паром и может содержать частицы пыли и силиканы [108].

Выход биогаза выражается в процентах от массы сухого или влажного материала.

2.3.8. Биоводород

Биоводород – это водород, полученный из биомассы термическими, биохимическими или другими способами, например путем обработки водорослей.

Производство водорода из возобновляемой биомассы имеет ряд преимуществ по сравнению с ископаемым топливом. Существуют различные технологические процессы для эффективного и экономичного преобразования и использования биомассы при получении биоводорода:

1. Термохимическая газификация [108]. Тепловая, паровая газификация и частичное окисление. Технологии газификации разрабатываются во всем мире. Сырье для них включает остатки сельскохозяйственной и лесной продукции из лиственных пород, мягкой древесины и трав. Тепловая газификация – это, по сути, высокоскоростной пиролиз, выполняемый в диапазоне температур от 600 до 1 000 °С в газификаторах с псевдоожиженным слоем.

2. Быстрый пиролиз с последующим риформингом углеводных фракций бионефти. При утилизации органических отходов путем пиролиза получают бионефть – жидкий продукт, на основе которого производят топливные химикаты и материалы. Каталитический паровой риформинг при температуре 750–850 °С с использованием катализаторов на основе никеля представляет собой двухэтапный процесс: первым шагом пиролиза является использование тепла для диссоциации сложных молекул на простые части, затем газовая парная смесь, образующаяся на первой стадии, превращается в водород.

3. Прямая солнечная газификация. Солнечная энергия в специальных устройствах преобразуется в тепловую энергию, достаточную для протекания термических (деструктивных) процессов биомассы. Возможность получения хорошего выхода водорода из сельскохозяйственных отходов была экспериментально доказана при использовании параболического зеркального отражателя. Были разработаны методы получения биоводорода с использованием термокаталитической деструкции целлюлозы древесной массы. Производство водорода и окиси углерода осуществлялось при температурах 700–750 °С на катализаторе Pt/Al₂O₃. Биоводород получают путем последующей очистки смеси окиси углерода.

4. Новые процессы газификации. Были разработаны методы получения биоводорода с использованием термоядерного устройства для испарения органических отходов в подземном крупномасштабном плазменном процессе, а также технологии получения водорода путем электролиза смеси угля, извести и воды. Состав образующихся газов зависит от концентрации угольного шлама и электродного потенциала.

5. Конверсия синтез-газа из биомассы. Водород может быть получен путем газификации биомассы в реакторе из пористого железа. Железо-паровой способ получения водорода является одним из наиболее распространенных методов. Он основан на реакциях взаимодействия металлического железа и оксида железа с водяным паром при температурах 650–800 °С. Возможно и применение классической технологии с использованием железа и пара для преобразования синтез-газа (в основном СО и Н₂) в чистый Н₂.

Разработаны также технологии очистки азотсодержащего восстановительного газа из карбюратора биомассы с использованием древесины и древесных отходов. Процесс включает два этапа:

- очистку газа от твердой биомассы, угля или метана;
- хранение энергии в пористом (губчатом) железе.

6. Сверхкритическая конверсия биомассы. Существуют методы превращения биомассы в водород и воду при низких температурах, но в сверхкритических условиях, особенно при повышенном давлении (до 35 МПа). При таком способе получения биоводорода практически не образуются твердые остатки или полукоксы.

7. Микробное преобразование биомассы. С этой целью наиболее широко используются высококонцентрированные органические сточные воды. Был разработан уникальный процесс, в котором субстраты, такие как углеводы, ферментируются консорциумом бактерий, производящих водород и углекислый газ. Твердые бытовые отходы и ферментированный осадок сточных вод могут генерировать большое количество водорода, подавляя образование метана при подаче низковольтного тока в осадок сточных вод. Существуют также методы фотосинтетического высвобождения водорода из твердых бытовых отходов. Эксперименты показывают, что кислые воды, образующиеся в ходе получения электроэнергии из таких отходов, являются хорошим субстратом для роста *Rhodobacter sphaeroides*. Субстрат, полученный в результате ацидогенеза фруктов и овощей, создает более высокую скорость выделения водорода (около трех раз) по сравнению с синтетической средой. Смешанная культура фотосинтетических анаэробных бактерий позволяет использовать различные ресурсы для производства водорода. Водород можно получать из сыворотки с помощью фототропных бактерий, таких как *R. rubrum*, *R. capsulatus*, *Roychowdhury* и др. Есть сведения о выработке водорода из ферментативных бактерий. Сточные воды с лактатом, суспензия коровьего навоза, растительный крахмал, сок сахарного тростника и сыворотка, сточные воды из бобовых, сточные воды тофу широко используются как жидкий биоизирующий агент для производства водорода.

Среди указанных технологий наиболее развитыми являются процессы, основанные на термической газификации и пиролизе биомассы.

Водород, получаемый из биомассы перечисленными способами, в основном содержит различные газообразные примеси, такие как O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , а также некоторое количество влаги. Иногда наличие газов снижает теплотворную способность водорода и вызывает некоторые проблемы с эффективным сжиганием топлива этого типа.

3. Методы получения удобрений из растительного материала

В почве содержится большое количество микроорганизмов – бактерий, актиномицетов, грибов, водорослей, лишайников, которые играют огромную роль в кругообороте азота, фосфора, серы, железа, углерода и других элементов. Микроорганизмы разлагают органические вещества в почве, превращая их в перегной и гумус, которые склеивают мелкие распыленные частички в структурные комочки. Структурные комочки улучшают физические свойства почвы (уменьшают объемную массу почвы, увеличивают воздухо- и водопроницаемость). Разлагая органические остатки растений, навоза, микроорганизмы пополняют почву органическими кислотами, доступными макро- и микроэлементами, ферментами, стимуляторами роста, витаминами, гормонами, что способствует повышению плодородия почвы, улучшению ее химических свойств и стабилизации pH.

Почва – это сложная система с биопроцессами, тесно связанная с растениями и микроорганизмами. Растения накапливают органические вещества, тогда как микроорганизмы разлагают клетчатку, лигнин, белки и другие сложные органические вещества в доступные для растений соединения.

Почвенная микрофлора – обязательный компонент любого агрофитоценоза – молекулярных взаимодействий между растениями и микроорганизмами, суть которых заключается в обмене метаболитами и их трансформации. Микроорганизмы способствуют формированию в ризосферной зоне фонда доступных растению питательных веществ и физиологически активных соединений, регулирующих метаболизм и взаимоотношения между биообъектами. В состав метаболитов ризосферных микроорганизмов входят также антибиотические вещества, угнетающие развитие фитопатогенов. Очевидно, что спектр механизмов взаимодействия участников агрофитоценоза находится под влиянием

различных экологических факторов и может эффективно осуществляться при оптимальных условиях.

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур в значительной степени зависит от их обеспеченности элементами минерального питания, в первую очередь азотом. Источником экологически чистого биологического азота в почве являются микроорганизмы, способные фиксировать молекулярный азот атмосферы.

В корневой зоне небобовых растений обитают микроорганизмы, относящиеся к различным систематическим группам: *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Azoarcus*, *Azomonas*, *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Derxia*, *Herbaspirillum*, *Enterobacter*, *Erwinia*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*. Однако не все они способны к ассоциативной азотфиксации. Из корневой зоны с высоким потенциалом азотфиксации выделяют бактерии, принадлежащие к родам *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Clostridium*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*, *Herbaspirillum*, *Beijerinckia*, *Achromobacter* (ризосфера риса); *Bacillus*, *Enterobacter*, *Clostridium*, *Agrobacterium* (ризосфера пшеницы); *Azotobacter*, *Agrobacterium*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* (ризосфера ржи).

Использование в сельскохозяйственной практике биологических препаратов на основе азотфиксирующих микроорганизмов и ризобактерий (plant growth-promoting rhizobacteria – PGPR-бактерий) для стимулирования роста растений является одним из технологических приемов, способствующих повышению урожайности культурных растений и накоплению в почве биологического азота. Перспективны также двух-, трех- и четырехкомпонентные микробные препараты, включающие клубеньковые бактерии, ризобактерии, микоризные грибы и БАВ.

PGPR-бактерии характеризуются рядом положительных (прямых и опосредованных) эффектов воздействия на растения, среди которых определяющими являются способность к фиксации молекулярного азота атмосферы, синтез гормональных веществ (ауксинов, гиббереллинов, цитокининов), витаминов, антибиотических и антифунгальных веществ, способность к мобилизации труднорастворимых фосфатов почвы и разложению вредных химических соединений [158].

PGPR-бактерии можно условно разделить на следующие группы:

1. Свободноживущие почвенные микроорганизмы, при благоприятных условиях вступающие в определенные взаимодействия с растениями.
2. Ризосферные и филосферные виды, локализованные на поверхности эпидермиса листьев растений или в прилегающих к корням зонах почвы, существование которых без наличия хозяина затруднительно.

3. Бактерии, способные формировать прочные ассоциации с определенными тканями и органами растений, проникая в них по межклеточникам (эндифиты). Многие представители этой группы не могут долговременно существовать вне живых тканей хозяина, что говорит о формировании ими тесных симбиотических взаимоотношений с растениями [159].

Многие микроорганизмы, ассоциированные с растениями, способны синтезировать вещества фитогормональной природы, необходимые им как для собственного развития, так и для установления связей с растениями и другими почвенными микроорганизмами. Образование гормонов – одно из важных свойств ризосферных, эпифитных и симбиотических бактерий, стимулирующих рост растений.

PGPR-штаммы бактерий стимулируют рост и развитие растений не только за счет образования БАВ, но и за счет способности к азотфиксации, улучшению водного и минерального питания растений, предотвращению или уменьшению роста фитопатогенов благодаря возможности синтезировать вещества бактерицидного и фунгицидного действия [158].

Многие штаммы PGPR продуцируют антибиотики, подавляющие или замедляющие рост и развитие фитопатогенных грибов и бактерий. Эти штаммы образуют одно или несколько веществ антибиотического ряда, таких как флороглюцины, феназины, пиолотеорин, пирролнитрины, оомицин А и др. Некоторые антибиотики обнаруживаются в тканях растений. Например, слабокислотные антибиотики накапливаются в наземных тканях, транспортируясь, возможно, по флоэме. Феназиновые антибиотики могут выступать как индукторы синтеза фитоалексинов у высших растений. Следует отметить, что в природных популяциях фитопатогенов часто присутствуют резистентные к антибиотикам клетки, особенно после повторной обработки посевов микробными препаратами. Результаты применения таких биопрепаратов на практике существенно отличаются от данных лабораторного эксперимента, где с их помощью контролируется заболевание, индуцируемое инокулятом фитопатогена, содержащим, как правило, гомогенную популяцию его клеток. Поэтому штаммы-антагонисты, продуцирующие несколько антибиотиков, превосходят (в качестве активного ингредиента бактериального препарата) штаммы, синтезирующие единственный антибиотик [160].

Стимулирующее действие ризосферных микроорганизмов на рост растений связано с активизацией ассоциативной и симбиотической азотфиксации и физиологических процессов в растениях, улучшением минерального, в том числе и азотного, питания, увеличением накопления в них биологического азота.

К комплексу положительных эффектов воздействия PGPR-бактерий на растение можно отнести и их способность трансформировать недоступные соединения фосфора, содержащиеся в почве. Микроорганизмы, растворяющие фосфаты, помогают росту и развитию растений. Известно, что ризосферные микроорганизмы родов *Bacillus* и *Enterobacter* способны мобилизовать труднорастворимые фосфаты почвы вследствие функционирования бактериальных фосфатаз.

К опосредованным эффектам влияния PGPR-бактерий на растения относится способность микроорганизмов синтезировать вещества, обладающие антибактериальным и фунгитоксическим действием. В условиях *in vitro* установлено, что фосформобилизующие микроорганизмы синтезируют и высвобождают такие метаболиты, как сидерофоры, фитогормоны, литические ферменты, которые способны подавлять фитопатогены. В результате воздействия данных веществ на патогенную микрофлору ризобактерии осуществляют биоконтроль заражения растений.

Положительные эффекты влияния PGPR-бактерий на растения и почву широко применяются в бактериальной инокуляции семян и обработке растений в период вегетации. Предпосевная инокуляция семян ризобактериями родов *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Clostridium*, *Agrobacterium* и других существенно стимулирует всхожесть и прорастание семян, рост и урожайность растений.

Положительный эффект бактериализации семян зависит от ряда факторов: активности штамма микроорганизма, концентрации суспензии клеток, количества БАВ в суспензии, продолжительности обработки семян, вида растений, состояния аборигенной микрофлоры в момент посева, особенностей почвы, условий агротехнического комплекса.

Ризобактерии родов *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Clostridium*, *Agrobacterium*, *Klebsiella* используют для инокуляции различных сельскохозяйственных культур (злаковых, овощных, сидератов, бобовых и др.).

Одним из способов повышения реализации биологического потенциала растений и микроорганизмов агрофитоценозов является комплексная бактериализация семян. Препараты поливалентного действия на основе композиций нескольких микроорганизмов при условии индивидуального комплементарного подбора характеризуются стабильностью и высокой эффективностью в различных агроклиматических условиях.

Разнообразие природных форм почвенных микроорганизмов позволяет выделять их новые штаммы с агрономически полезными

свойствами, адаптированные к корневым выделениям тех или иных сельскохозяйственных растений, неприхотливые к условиям существования, с высокой активностью роста, за счет чего они способны легко интродуцироваться в ризосферу культурных растений. Поиск и выделение из разных почв и ризосферы растений методом аналитической селекции новых штаммов микроорганизмов, характеризующихся высокой азотфиксирующей активностью, и создание на их основе бактериальных препаратов под зерновые культуры – актуальное направление сельскохозяйственной биотехнологии.

Практическое применение в сельскохозяйственном производстве препаратов ассоциативных микроорганизмов активизирует рост и развитие растений, способствует существенному повышению урожайности и содержания белка, позволяет сократить количество вносимых минеральных удобрений. Продуктивность процесса ассоциативной азотфиксации можно существенно повысить целенаправленным подбором генотипов растений, отзывчивых на инокуляцию активными штаммами ассоциативных diaзотрофов, и более полной реализацией потенциала азотфиксации внесением в почву физиологически оптимальных доз минерального азота, обработкой микроэлементами и стимуляторами роста растений.

Описаны следующие механизмы влияния ростостимулирующих ризобактерий на растения:

увеличение фиксации атмосферного азота и его поступления в растения за счет функционирования бактериальной нитрогеназы;

трансформация труднорастворимых соединений, в первую очередь фосфорных, в легкоусвояемые для растений благодаря функционированию бактериальных фосфатаз;

повышение ассимиляции нитратов за счет активности бактериальной нитратредуктазы;

синтез микроорганизмами физиологически активных веществ (гормонов, витаминов, аминокислот и др.), осуществляющих прямую гормональную регуляцию роста растений;

способность микроорганизмов к синтезу экзополисахаридов, являющихся природными прилипателями бактерий к растительным тканям и почвенным частицам;

колонизация ризосферы и биоконтроль заражения растений патогенами за счет способности бактерий к синтезу веществ антибиотического и фунгитоксического действия;

изменение проницаемости мембран клеток корневых тканей и увеличение поглотительной способности корней растений [158].

География распределения микроорганизмов зависит от комплекса экологических факторов: влажности, типа субстрата, кислотности, температуры, засоленности почв и т.д. Известно, что для почв характерно разнообразие ассоциаций (комплексов доминирующих почвенных микроорганизмов), поэтому в качестве объекта микробной географии целесообразно использовать не биологический вид, а микробное сообщество. В процессе эволюции в различных типах почв в зависимости от экологических и антропогенных факторов сложились специфические микробиоценозы, в которых сосуществуют микроорганизмы, принадлежащие к различным таксономическим и физиологическим группам. Среди них встречаются как полезные, так и отрицательно влияющие на растения микроорганизмы. Создание микробных комплексов из агрономически полезных штаммов микроорганизмов и обогащение ими почвы с целью направленного воздействия на протекающие в ней процессы представляет большой научный и практический интерес. Препараты поливалентного действия на основе композиций микроорганизмов и БАВ при условии эколого-физиологической совместимости бактерий и индивидуального комплементарного подбора компонентов отличаются большей стабильностью и эффективностью в разных агроклиматических условиях.

В ряде случаев внедрение микробных бактериальных препаратов заметно осложняет проблема совмещения их с принятыми в данном хозяйстве технологиями растениеводства. При этом преимущество имеют биопрепараты с наиболее простым способом изготовления рабочих растворов или иных носителей, которые не предполагают использования специальной техники для инокуляции посадочного материала вегетирующих растений. Наиболее применимы в данном случае жидкие суспензионные препараты, растворимые в чистой воде в рабочих емкостях агрегатов, не требующие взбалтывания, отстаивания, фильтрации и не засоряющие опрыскивающее оборудование неотфильтрованными взвешьями [160].

Существует такое понятие, как природное (естественное) плодородие. Оно наблюдается на целинных нераспаханных землях. В этих случаях накопление гумуса и доступных питательных веществ для растений требует многих десятилетий. Искусственное (интенсивное) плодородие почвы зависит от деятельности человека и меняется ежегодно, поэтому повышение плодородия почвы предполагает создание благоприятных условий для активной деятельности полезных микроорганизмов. К числу важных условий для развития и активной деятельности микроорганизмов относится накопление в почве большого количества органических веществ – источника питания и размножения

микроорганизмов, а также наличие в оптимальных количествах воды, воздуха, соответствующие температурные условия и значение рН почвы [161].

Одним из распространенных способов переработки растительной биомассы является компостирование, представляющее собой аэробный процесс твердофазной ферментации с помощью микроорганизмов, в результате которого различные органические вещества превращаются в более стабильные соединения. Полученный компост способствует улучшению физических, химических и микробиологических свойств почвы [162].

3.1. Методы компостирования

Системы компостирования бывают разных режимов, но обычно используются три типа: валок, аэрированная статическая куча и компостирование в реакторе. Эти три метода различаются по стоимости, рабочей силе, энергии, выбросам парниковых газов и времени компостирования. Хорошо известно, что из этих трех валок является наименее дорогим, но наиболее затратным по времени, если в емкости предлагается короткий период компостирования, но с высокими затратами энергии. Компостирование обычно осуществляется одним из методов. Выбор технологической схемы производства компостов зависит от объемов производства, размеров животноводческих или птицеводческих предприятий, природно-климатических условий [163].

Компостирование статическими кучами

Статические кучи – это кучи компостируемых органических веществ, которые самопроизвольно разлагаются в результате преимущественно анаэробных процессов.

Анаэробное компостирование – длительный процесс (обычно 6–8 месяцев), обычно не обеспечивающий достаточно высоких температур для уничтожения патогенных организмов, что приводит к появлению запаха и переносчиков болезней, таких как мухи [164].

В целях предотвращения названных нежелательных явлений и ускорения процесса разложения можно использовать несколько модификаций простых статических куч. Они включают в себя регулировку размера кучи для оптимизации соотношений площади поверхности и объема, введение крупных частиц для улучшения аэрации, корректировку соотношений углерода и азота путем использования соответствующих смесей различных компостных материалов и использования различных наполнителей для защиты от паразитов [164–170].

Для компостирования данным методом предпочтительны отходы с более однородной консистенцией. Участок компостирования должен

находиться вдали от населенного пункта, что приводит к затратам на транспортировку отходов. При использовании метода компостирования статическими кучами выброс парниковых газов ниже по сравнению с валком [163].

Основным преимуществом статических куч является то, что они практически не требуют дополнительного обслуживания. С другой стороны, разложение обычно происходит медленнее, и конечный продукт имеет более низкое качество, чем при работе с валком.

Таким образом, использование статической кучи составляет потенциально менее энергоемкую альтернативу более сложным системам компостирования в валках [164].

Компостирование в валках

Быстрое разложение органических веществ возможно при компостировании в валках путем поддержания аэробных условий в кучах отходов. Аэробные условия могут поддерживаться за счет переворачивания разлагающегося материала, корректировки содержания влаги и измельчения отходов.

Данные результаты послужили основой для разработки механизированных установок компостирования валков, которые используют специальные средства для переворачивания и аэрации отходов, а также для контроля температуры и содержания влаги, что приводит к значительному сокращению периодов компостирования и повышению санитарной эффективности [164, 171].

Системы компостирования валком состоят из линейных рядов компостных материалов, которые вручную или механически переворачиваются для улучшения аэрации и смешивания компонентов. Скорость разложения выше, чем при компостировании статическими кучами, а конечный продукт более однороден по составу. Существует много причин для рассмотрения вопроса о внедрении технологии компостирования с открытым валком:

- простота реализации и эксплуатации;
- большой объем обрабатываемого материала;
- низкие капитальные затраты;
- отсутствие необходимости в сложном оборудовании;
- получение компоста высокого качества.

Потенциальные недостатки операций на открытом валу включают в себя:

- относительно высокие требования к свободному пространству для установки компоста;
- потребность в больших количествах высокоуглеродистого компоста, не всегда легкодоступного;

появление неприятных запахов и переносчиков и необходимость буферных зон в связи с этим;

возможные выбросы парниковых газов в процессе переворачивания;

возможное требование обработки стока дождевой воды;

зависимость от климатических условий (высоких температур окружающей среды, ветра). В дождливых условиях компост может стать анаэробным.

Для подготовки валка наносят тонкий слой наполнителя, поверх него помещают смешанный исходный материал, который затем слегка смешивают с другим небольшим количеством наполнителя [64]. Для компостирования в валках подходят все виды отходов. Предпочтительнее отходы с менее выраженным запахом, например растительного происхождения. Так же, как и в методе компостирования статическими кучами, участок следует располагать вдали от населенного пункта, что повышает затраты на транспортировку отходов. Увеличение аэрации, добавление наполнителя, химической или микробной добавки может сократить период компостирования более чем на 30 % [163].

Компостирование в реакторе

Данный способ позволяет получить более стабилизированный и однородный продукт по сравнению с компостированием в неподвижных кучах и в валках, он требует меньших площадей, обеспечивает лучшую герметичность и контроль запахов.

Компостную смесь перемешивают и помещают в один или несколько аэрируемых реакторов для компостирования, после чего продукт выгружают из реактора для созревания и предпродажного хранения.

В конструкции и работе установок для компостирования главными компонентами являются технические узлы, осуществляющие контроль над поступлением и перемещением грузов. Компостирование в реакторе и перемещение материалов могут осуществляться конвейерами. Предприятия, использующие данную систему, сильно механизированы, однако данная технология все же не требует высокой степени автоматизации [165].

В рассматриваемом способе большие начальные капитальные затраты компенсируются низкими эксплуатационными расходами. Эта технология обычно используется для компостирования бытовых отходов. Ограниченная возможность управления процессом может привести к образованию незрелого компоста. Например, плохой контроль температуры ведет к выбросу избыточного водяного пара в окружающую среду и пересушенному компосту с минимальной биологической ассимиляцией. Более значительные выбросы парниковых газов могут

происходить при высоком потреблении электроэнергии. Перед выбросом в окружающую среду необходимо осуществлять фильтрацию испарившихся газов. Однако компостирование в реакторах имеет самую высокую степень деградации материала – 35,7 %. Потери азота при реакторном компостировании на 34 % меньше по сравнению с валковым компостированием [166].

Для компостирования в реакторе подходят все типы отходов, но предпочтительны легко разлагающиеся отходы, например пищевые. В отличие от других методов, площадку для компостирования организуют в любом месте, где можно разместить компостер, т.е. она может быть расположена около источника отходов. Для интенсивного протекания процесса компостирования в механическом аспекте повышают давление и частоту вращения, а также температуру системы, что позволяет сократить время компостирования более чем на 50 % [163].

Двухступенчатое компостирование

Становится все более популярной новая технология, а именно двухступенчатая система компостирования. Она включает в себя переключение системы компостирования на разных этапах процесса.

Двухступенчатая система – это метод, который объединяет две разные технологии: компостирование в реакторе и в валках или в статических кучах [163].

Добавление наполнителя, уменьшение размера частиц и изменение скорости аэрации – вот основные факторы, которые определяют эффективность процесса и качество конечного продукта. Переключение между компостированием в реакторе и в валках также может сократить время процесса, уменьшить площадь участка, снизить выбросы парниковых газов и необходимые трудозатраты. При этом может быть получен продукт лучшего качества по сравнению с компостированием в валках и аэрированных статических кучах.

Таким образом, двухступенчатое компостирование можно рассматривать как альтернативу традиционной технологии [163].

3.2. Основные этапы компостирования

Независимо от того, какой метод используется, процесс компостирования имеет четыре фазы. Первая фаза (мезофильная) включает в себя первоначальный распад органического вещества, осуществляемый мезофильными микроорганизмами – бактериями, принадлежащими к семействам *Pseudomonaceae*, *Erythrobacteraceae*, *Comamonadaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Streptomyetaceae* и *Caulobacteraceae*, которые растут при температурах от 15 до 35 °С. Эти микроорганизмы питаются растворимыми и легко усваиваемыми соединениями, такими как сахара,

аминокислоты и липиды, которые присутствуют в сырье, используемом для приготовления компоста. Мезофильная фаза продолжается в течение 1–3 дней [167].

Микробная метаболическая активность вызывает экзотермические реакции, повышая температуру компостирования, которая может достигать 65–85 °С. В этих условиях популяция мезофильных микроорганизмов становится менее конкурентоспособной и заменяется термофильными микроорганизмами. На второй фазе, называемой термофильной фазой, происходит пролиферация актиномицетов (в основном принадлежащих к семействам *Thermoactinomycetacea*, *Thermomonosporaceae* и *Pseudonocardaceae*) и других термофилов. Эти микроорганизмы содержат ферменты, расщепляющие сложные молекулы, такие как целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза и белки [168]. На данном этапе происходит максимальная деградация органических веществ наряду с уничтожением патогенных микроорганизмов и семян сорняков. Микроорганизмы окисляют органические компоненты, чтобы обеспечить энергию, необходимую для клеточной активности и роста. Окисление органических веществ также приводит к образованию CO₂ и H₂O. Аэробные процессы генерируют относительно большие количества свободной энергии, и есть углерод, благодаря которому организмы могут поддерживать высокую скорость роста и, следовательно, имеют конкурентное преимущество по сравнению, например, с процессами окисления аммония или сульфидоокисления [168, 171–180].

В статических кучах для компостирования термофильная фаза может быть относительно короткой не только вследствие инактивации микроорганизмов, но и по той причине, что потребление O₂ аэробными микроорганизмами выше, чем диффузия O₂ в компостный материал. Однако в кучах, компостируемых другими методами, данная фаза более продолжительна и в ходе ее вырабатывается большое количество CO₂ и немного CH₄. Выбросы аммиака также происходят из-за повышения температуры и изменения величины pH. При температуре выше 40–45 °С нитрификация незначительна, поэтому в термофильной фазе нитрат может совсем не вырабатываться или образовываться в малом количестве, при том что именно NO₃⁻ является субстратом для производства N₂O [168].

Далее источники энергии истощаются, температура в компосте снижается до 15–35 °С, что приводит к повторной колонизации компоста мезофилами. Падение температуры происходит из-за снижения микробной активности, связанного с истощением разлагаемых органических

субстратов. На этой фазе, известной как фаза охлаждения, мезофильные микроорганизмы расщепляют оставшиеся количества сахаров, целлюлозы и гемицеллюлозы.

На последней фазе – фазе созревания – образуются предшественники гуминовых веществ [167]. Фаза характеризуется низкой микробной активностью и постоянной температурой, близкой к температуре окружающей среды. Процесс гумификации завершается, что приводит к созреванию компоста. Во время фазы созревания не наблюдается повторного нагрева и происходит микробная стабилизация и увлажнение компостной смеси. При стабилизации компоста большая часть минерализованного азота нитрифицируется до нитрата. Эта фаза обычно длится не менее четырех недель, и чем она продолжительнее, тем выше степень гумификации органических веществ [168].

Состав микробного сообщества компоста

На каждом этапе компостирования важную роль играют определенные виды микроорганизмов. Микроорганизмы имеют решающее значение для трансформации и миграции питательных веществ как в почве, так и в компосте. Существуют различные бактерии, которые способствуют превращению азота, а также грибы и бактерии, способствующие солубилизации фосфора и калия. Такие микроорганизмы могут привести к увеличению доступности этих питательных веществ в почве. Бактерии, развивающиеся в компосте, в основном являются разлагателями, известными также как сапрофиты (принадлежат к группе хемоорганотрофных микроорганизмов). Среди них такие бактериальные роды, как *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Zymomonas*, *Xanthomonas*, и азотфиксирующие аэробные бактерии. В компосте обнаружены хемолитотрофные микроорганизмы, например нитрифицирующие бактерии, которые превращают аммоний в нитриты и нитраты.

Грибы по своей природе участвуют в разложении, их можно обнаружить на первом и последнем этапах процесса компостирования. Наиболее представительными родами являются *Aspergillus*, *Acremonium*, *Chrysosporium*, *Fusarium*, *Mortierella*, *Penicillium* и *Trichoderma*.

Знание типов бактерий и грибов, участвующих в разложении и преобразовании питательных веществ, а также их физиологии является основой для разработки альтернатив обогащению компоста с высоким содержанием питательных веществ в формах, доступных для растений [169].

4. Методы получения современных материалов из растительной биомассы

В настоящее время разработка и создание композиционных полимерных материалов (КПМ) – одно из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения. Причиной их популярности является наметившаяся в последние годы устойчивая тенденция к замене традиционных пластиков на композиты из термопластичных полимеров с различными наполнителями. Свойства КПМ можно варьировать в широких пределах в зависимости от используемой основы-матрицы типа наполнителя, его дисперсности, концентрации. Особый интерес в последнее время проявляется к так называемым биоразлагаемым и биокомпостируемым пластикам и композиционным материалам, которые после их использования распадаются на безопасные для окружающей среды компоненты при соблюдении ряда условий. Опережающий рост потребления биопластиков является ведущей мировой тенденцией развития сырьевой базы для производства биоразлагаемой упаковки, посуды, различного рода контейнеров, деталей строительной техники, медицины, автомобиле-, авиа- и судостроения.

Основная сфера применения биоразлагаемых пластмасс – производство упаковки для пищевых продуктов. Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из таких полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и др. Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для указанных материалов является производство мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, пакетов для супермаркетов, а также рынок сельскохозяйственных пленок, применяемых в том числе для мульчирования почвы.

В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается полностью биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и тестироваться на безопасность. Биоразлагаемые пластики могут использоваться сами по себе или же в сочетании с другими полимерами и добавками. Их переработка осуществляется с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.

Более 99 % всех полимеров и пластмасс производится из нефти, газа или угля, т.е. из невозобновляемых ресурсов. Впрочем, еще в 60-е гг. XX в. полимерные материалы начали получать из кукурузы, картофельного крахмала, пшеницы, сахарного тростника и другого растительного сырья, но они стоили дорого и уступали полимерам из углеводородов по техническим свойствам. Однако в последние годы производство полимеров из возобновляемых ресурсов по ряду причин резко возросло.

Из углеводородного сырья научились получать и прочные полимеры, которые не разлагаются в почве больше 200 лет, и биоразлагаемые – они содержат специальные добавки, благодаря которым распадаются за 180 дней на компоненты, нетоксичные для растений (поэтому их часто также называют биопластиками). Из растений можно получить стандартные блоки, из которых делают обычные полимеры (этилен, амид и др.), а также биоразлагаемые пластики: упаковочный («зеленый») полиэтилен – гидролизом и последующей ферментацией сахара из сахарного тростника; полиамид для изготовления тканей – из касторового масла, а масло производят из клещевины. Причем оба этих полимера не уступают по качеству своим аналогам, сделанным из нефти. Разница только в том, что используемое сырье является воспроизводимым [181].

Оба термина – «биоразлагаемый» и «созданный на биологической основе» – ассоциируются с экологичностью пластиковых материалов. Из-за этого часто происходит смешение данных понятий, несмотря на то, что они имеют принципиально разное значение. Так называемые биопластики, представленные на рынке, относятся к пластмассам, которые либо имеют биологическую основу, либо поддаются биологическому разложению, либо сочетают указанные свойства. Биоразлагаемость означает возможность разложения пластика биологическими микроорганизмами в естественной среде (например, в почве, океане и т.д.), что определено стандартом ISO/TC61/SC5/WG22. Для получения идеальных возобновляемых пластмасс материалы должны быть полностью биоразлагаемы с образованием диоксида углерода (CO₂) и воды с незначительными остатками. Период разложения биоразлагаемых пластмасс обычно намного короче по сравнению с традиционными пластиками и составляет от нескольких дней до нескольких месяцев [182].

4.1. Биопластики на основе крахмала

Идея создания биоразлагаемых материалов находится в центре внимания ученых всего мира уже более 30 лет, однако наиболее интенсивные исследования в этой области относятся к последнему десятилетию. Известно уже более ста биополимеров и композитов, полученных на их основе, и это число постоянно растет. Одними из

первых биополимеров стали материалы на основе крахмала из различных видов растительного сырья – картофеля, кукурузы, пшеницы, риса.

Термопластичный (термопластифицированный) крахмал (ТПК) в настоящее время является одним из главных направлений исследований для производства относительно дешевых биоразлагаемых материалов [181].

Крахмал не является истинным термопластом, но в присутствии пластификатора (воды, глицерина, сорбитола и др.) при высокой температуре (90–180 °С) и сдвиге он плавится и разжижается, что позволяет использовать его на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, применяемом для производства синтетических пластмасс. При этом ТПК имеет несколько существенных недостатков: выраженный гидрофильный характер (чувствительность к воде), невысокие механические свойства по сравнению с обычными полимерами и значимые изменения его свойств после переработки.

Деструктурированный крахмал используется главным образом в растворимых биоразлагаемых пенах, таких как рыхлые наполнители, вспененные лотки, изделия, полученные пропариванием в форме, вспененные листы, а также в качестве заменителя вспененного полистирола. Создание биоразлагаемых материалов на основе крахмала основано на нескольких принципах и включает в себя получение смесей крахмала с синтетическими и природными полимерами и получение термопластичного крахмала и изделий на его основе экструзионным методом.

Предложена модификация крахмала, проводимая непосредственно в экструдерах с получением простых и сложных эфиров крахмала, привитых сополимеров, окисленных и катионных крахмалов [181]. При получении термопластичного крахмала исследовано влияние различных пластификаторов (глицерина, ксилита, сорбита, формамида, мальтита и др.) и воды на физико-механические свойства конечного продукта. При сравнении действия различных пластификаторов их содержание было фиксированным и составляло 33 % к массе крахмала. Установлено, что физико-механические свойства пластифицированного крахмала существенно зависят от типа и молекулярного веса пластификатора: с увеличением молекулярного веса последнего линейно растут температура стеклования (T_g) и прочность материала, снижаются равновесное влагопоглощение и относительное удлинение при разрыве. Тип пластификатора играет определяющую роль в формировании системы водородных связей и прочностных свойств материала. Так, формамид образует более прочную систему Н-связей в термопластичном продукте, чем глицерин, что повышает энергию разрыва (в два раза) и относительное удлинение при разрыве, тогда как модуль Юнга и прочность при растяжении снижаются. Изменение содержания пластификатора

(глицерина) в пределах 15–35 % ведет к снижению T_g и прочности при растяжении, но также и к повышению ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве [181].

В статье [181] отмечено, что содержание пластификатора в термопластичном крахмале не должно превышать 40 %.

Наиболее быстрое разложение пленок наблюдается в компосте, а наиболее медленно процесс протекает в красной глине. Для улучшения совместимости гидрофобного полиэтилена с гидрофильным термопластичным крахмалом применяют соответствующие соединения, в качестве которых обычно используют карбоксилсодержащие привитые сополимеры, например полиэтилен с привитой итаконовой кислотой. Для повышения прочности и термостойкости термопластичного крахмала в композиции вводят глину, растительные волокна и другие армирующие добавки.

Методом экструзии получены и исследованы физико-механические свойства вспененных материалов на основе гидроксипропилированного амилозного крахмала в смеси с поликапролактоном, ацетатом целлюлозы, поливиниловым спиртом, метилированным пектином или сополимером бутиленадипината и терефталата. В смеси в качестве сшивающего агента добавляли 0,1–1 % глиоксаля. Количество полимеров, вводимых в гидроксипропилкрахмал, изменяли от 1 до 10 %. Пеноматериалы с добавлением поливинилового спирта и сополимера бутиленадипината с терефталатом имели плотность $<25 \text{ кг/м}^3$. Разработка легких вспененных биоразлагаемых композиций на основе крахмала направлена главным образом на создание упаковочных материалов одноразового использования [181].

Привитую сополимеризацию различных мономеров на крахмал осуществляют с целью получения новых производных крахмала и придания ему свойств, не присущих нативному крахмалу. На основе привитых сополимеров крахмала обозначились и интенсивно развиваются такие направления, как получение абсорбентов и суперабсорбентов, флокулянтов, гелей и гидрогелей.

Привитые сополимеры крахмала с катионным полиакриламидом изучены в качестве флокулянтов. В последних исследованиях, посвященных этим разработкам, изучено влияние состава сополимеров, плотности поверхностного заряда и других факторов на флокулирующие свойства, а также детально рассмотрены условия синтеза этих сополимеров [184].

Одно из перспективных направлений в применении производных крахмала – использование их в строительной индустрии. Разработана технология получения сульфонированного крахмала для применения его в качестве суперпластификатора цемента и бетона. Сульфонирование осуществляют полусухим способом при действии на крахмал

хлорсульфоновой кислотой ($C_{18}O_3H$) в присутствии CH_2C_{12} . Полученный сульфонируемый крахмал имеет степень замещения по сульфогруппам 0,047–0,114 и при добавлении в цемент в количестве 0,3 % повышает текучесть цементных паст, обеспечивает равномерность и прочность отвержденных цементов.

Аквагели на основе модифицированного щелочестойкого крахмала применяют для производства легких бетонов. Модифицированные кукурузные крахмалы широко используются для производства строительных смесей, обойных клеев, гипсовых материалов, отделочных смесей, штукатурных растворов. Следует отметить, что на вязкостные свойства и клеящую способность карбоксиметилкрахмала (КМК) большое влияние оказывает вид исходного крахмала: КМК с наибольшими вязкостью, клеящей способностью водных растворов (гелей) получен из картофельного крахмала, с наименьшими – из зерновых крахмалов.

Сшитые амфотерные крахмалы, содержащие четвертичные аммониевые катионные группы и карбоксиметильные анионные группы, а также сшитые катионные крахмалы с различной степенью сшивки эпихлоргидрином использовали для адсорбции ионов Cr^{6+} из водных растворов. В статье [184] исследовано влияние различных факторов на процесс адсорбции и определены оптимальные параметры адсорбции ионов хрома.

4.2. Биопластики на основе целлюлозы

Композиционные материалы на основе крахмала могут эксплуатироваться лишь в узком интервале температур и механических напряжений. В связи с этим изготовление и применение пластиков на основе модифицированной целлюлозы может стать важным направлением развития технологии полимеров.

Поскольку целлюлоза не термопластична, для получения пластиков проводится ее химическая модификация. Чаще всего путем взаимодействия гидроксильных групп с кислотами или их ангидридами целлюлозу этерифицируют.

Наиболее многотоннажный сложный эфир целлюлозы – ацетат целлюлозы – в промышленности получают, используя уксусный ангидрид в качестве ацетилирующего агента и серную кислоту в качестве катализатора. Пластики производят на основе ацетатов целлюлозы со средней степенью замещения 2,2–2,5. Однако по традиционным псевдогомогенной и тем более «гетерогенной» технологиям невозможно получить прямым ацетилированием однородный продукт с указанной степенью замещения, так как процесс ацетилирования идет неравномерно. Сначала этерифицируются до триацетата целлюлозы морфологически наиболее доступные участки макромолекул целлюлозы, а затем, по мере

растворения в уксусной кислоте проацетилованных макромолекул (при гомогенной) или их набухания в разбавителе (при гетерогенной технологии) и снижения степени полимеризации целлюлозы, ацетируются морфологически труднодоступные макромолекулы и их фрагменты, в результате чего ацетат целлюлозы со средней степенью замещения 2,5 будет представлять собой сополимер триацетата целлюлозы с целлюлозой – продукт, нерастворимый в ацетоне и несовместимый с пластификаторами. Вследствие этого собственно ацетат целлюлозы в промышленности получают путем гидролиза триацетата целлюлозы, причем ацетаты целлюлозы для пластмасс – исключительно гидролизом «гомогенного» триацетата целлюлозы, т.е. раствора полимера. По этой причине ацетат целлюлозы часто называют вторичным ацетатом целлюлозы.

Разработка технологии получения ацетатов целлюлозы со степенью замещения 2,2–2,5 с более или менее однородным дисперсным распределением ацетатных групп методом прямого ацетилирования целлюлозы представляет собой исследовательскую и технологическую задачу, от решения которой зависят перспективы развития производства этого полимера. В последнее время в химии целлюлозы достигнут значительный прогресс, связанный с изучением и практическим использованием реакций в твердой фазе и (главным образом) в растворе.

Изучение водно-щелочных, водно-солевых, кислотных и других растворителей целлюлозы дало толчок развитию методов химической модификации целлюлозы, в том числе путем ацетилирования целлюлозы в гомогенной среде [185].

В последние годы значительный объем работ посвящен ацетилированию целлюлозосодержащего сырья – жома сахарного тростника, рисовой шелухи, початков кукурузы, соломы сельскохозяйственных культур. Доказана возможность получения ацетатов целлюлозы одновременно с выделением целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья, при этом существенно расширяется и удешевляется сырьевая база. Тем не менее некоторые исследователи выражают сомнения в возможности практической реализации предложенных технологий этерификации растворенной в ионной жидкости целлюлозы [185].

Прогресс в области синтеза ацетатов целлюлозы вызывает необходимость проведения исследований пластификации этого полимера, так как непластифицированный ацетат целлюлозы переходит в расплав при температуре выше температуры его химического разложения. Переработка непластифицированного ацетата целлюлозы возможна лишь в лабораторных условиях, а свойства полученных изделий не позволяют говорить о возможности их практического использования [185–188].

Различают два типа пластификации – внутреннюю и внешнюю. В промышленности в настоящее время используется только внешняя пластификация.

Внутренняя пластификация ацетата целлюлозы. Изменение свойств целлюлозы, обусловленное ее этерификацией, иногда называют внутренней пластификацией. Этот же термин используют в тех случаях, когда предварительно полученный ацетат целлюлозы подвергают химической модификации методами соэтерификации или привитой сополимеризации. Длительное время вопрос о применимости термина «внутренняя пластификация» был дискуссионным. Высказывались мнения о том, что химическая модификация предполагает получение нового полимера. Однако авторы большинства выполненных в последние годы работ по химической модификации ацетата целлюлозы [185] относят ее именно к внутренней пластификации. Внутренняя пластификация производных целлюлозы, т.е. пластификация путем химической модификации, вследствие устойчивости достигаемого эффекта предположительно должна иметь существенные преимущества по сравнению с пластификацией в связи с добавлением низкомолекулярных реагентов.

Соэтерификация как один из методов внутренней пластификации дает возможность расширить ассортимент совместимых с полимером внешних пластификаторов, а также снизить их концентрацию в пластике. Необходимость соэтерификации обусловлена тем, что ацетаты целлюлозы и изделия из них, обладая рядом ценных свойств, имеют и существенные недостатки: низкую совместимость с пластификаторами, плохую совместимость с другими полимерами, низкую эластичность и др. Хрупкость изделий из триацетата целлюлозы объясняется высокой стереорегулярностью его молекул. Нарушение стереорегулярности приводит к повышению эластичности, что хорошо видно при сравнении свойств пленок из триацетата целлюлозы, полностью замещенного и частично гидролизованного. В последнем случае часть ацетатных групп заменяется гидроксильными и молекулы теряют способность образовывать кристаллические структуры. Как уже отмечалось, ацетаты целлюлозы со степенью замещения 2,2–2,5 совместимы с пластификаторами и в пластифицированном состоянии перерабатываются через расплав. Еще больший эффект по сравнению с гидролизом триацетата целлюлозы достигается при введении заместителей с более длинными, чем в уксусной кислоте, цепями молекул (например, остатков пропионовой, масляной, валериановой и других кислот). Кроме нарушения стереорегулярности, в этих случаях проявляется эффект внутренней пластификации материала за счет присутствия более длинных боковых цепей. Наличие в молекуле эфира целлюлозы двух различных заместителей наряду с некоторым

количеством свободных гидроксильных групп придает ей принципиально новые свойства, которые зависят от общей степени замещения, природы заместителей и их количественного соотношения в продукте.

Совместной этерификацией получают, например, ацетофталаты, ацетопропионаты, ацетобутираты, ацетосукцинаты целлюлозы. Получение смешанных эфиров имеет некоторые особенности, которые учитываются при выборе параметров технологического процесса. Скорость реакции целлюлозы с уксусным ангидридом значительно выше, чем с другими ангидридами. По этой причине этерификацию целлюлозы проводят в несколько этапов смесями уксусного и менее реакционноспособного ангидрида, взятыми в различных соотношениях [185].

Из смешанных эфиров целлюлозы как основы для получения пластиков наибольшее практическое применение получили ацетобутираты и ацетопропионаты целлюлозы. Они являются термопластами и обладают высокими механическими свойствами, однако без дополнительной внешней пластификации практически не используются. В качестве пластификаторов для них применяют диоктилфталат, дибутилсебацат и др. Ацетобутират целлюлозы часто используют в качестве модификатора других полимеров. Ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы обладают более высокой морозостойкостью и пониженной гигроскопичностью по сравнению с ацетатом целлюлозы, что имеет существенное значение при использовании этих производных целлюлозы в промышленности пластмасс. Применение ацетобутиратцеллюлозных пластиков в изделиях бытового назначения ограничено сопутствующим слабым, но характерным запахом масляной кислоты. Ацетопропионатцеллюлозные пластики по комплексу свойств превосходят большинство полимерных материалов. Единственное, что ограничивает их применение, – относительно высокая стоимость, обусловленная объемом затрат на проведение процесса соэтерификации. По этой причине актуальны исследования другого метода химической модификации ацетатов целлюлозы – привитой сополимеризации.

Привитая сополимеризация. Для синтеза привитых сополимеров ацетатов целлюлозы могут быть использованы все методы, применяемые для синтеза других полимеров: поликонденсация, превращение циклов в линейные полимеры и цепная полимеризация. Общие недостатки указанных методов заключаются в трудности регулирования длины цепи прививаемого полимера и в значительной полидисперсности привитых цепей. Получение привитых сополимеров ацетата целлюлозы с определенной, заранее заданной длиной боковых цепей может быть достигнуто при использовании реакции конденсации. В данном случае под конденсацией подразумевается взаимодействие реакционноспособной группы молекулы ацетата целлюлозы с функциональной группой,

находящейся на конце молекулы синтетического полимера или олигомера определенной степени полимеризации, с использованием промежуточного бифункционального соединения или без него.

Привитая радикальная сополимеризация. В настоящее время сложно оценить перспективы практической реализации метода радикальной привитой полимеризации, так как трудно устранить основные недостатки этого метода – невысокую степень конверсии, широкие молекулярно-массовые распределения, образование значительных количеств гомополимеров. Синтез привитого сополимера – это лишь побочная реакция, на которую расходуются сравнительно незначительные количества мономеров. Гомополимеры могут играть роль внешнего пластификатора ацетата целлюлозы, но существует опасность макрорасслоения и миграции олигомерных продуктов на поверхность изделий.

Привитая сополимеризация путем поликонденсации. Проведение реакций конденсации и поликонденсации в расплаве затруднено по причинам диффузионного характера, а в случае реакции поликонденсации также и тем, что образование гомополимера так или иначе идет с большей скоростью, чем реакция, приводящая к образованию сополимера. В растворе процесс протекает в среде растворителя, например ацетона или ионной жидкости. Полученный привитый полимер высаждают нерастворителем либо удаляют растворитель и непрореагировавший мономер испарением при атмосферном или пониженном давлении. В расплаве привитый полимер получают при температуре не ниже 180 °С в среде азота (с использованием катализаторов или без них). Непрореагировавший мономер экстрагируют и/или вакуумируют и/или получают эфиры мономера (например, с многоатомными спиртами) [185].

Привитая сополимеризация по реакции конденсации. Привитая сополимеризация по реакции конденсации осуществляется путем использования полифункциональных соединений. В отличие от этерификации, радикальной сополимеризации и поликонденсации, при химической модификации с использованием полифункциональных соединений по ОН-группам ацетата целлюлозы присоединяются, как правило, олигомеры. При необходимости функцию «мостика» могут выполнять, например, диизоцианаты. Трудности осуществления этих реакций обусловлены возможностью реакции изоцианатов с влагой, содержащейся в воздухе и полимере. Следует отметить, что физически связанную воду весьма трудно удалить из ацетата целлюлозы даже путем длительной сушки полимера [185].

Авторами работы [189] создан способ производства пленочных материалов на основе уксуснокислых эфиров целлюлозы – ацетатов целлюлозы. Способ может быть использован преимущественно для производства пленок, мембран, биофильтров медицинского назначения.

На основе ацетатов целлюлозы получают пленочные материалы широкого назначения (от обратного осмоса и до микрофильтрации), применяемые, в частности, в биологии и медицине для очистки крови или плазмы в массообменных аппаратах. Принцип действия таких разделительных систем базируется на размере пор, в отдельных случаях используется принцип зарядности.

Применение пленок, мембран, биофильтров из ацетатов целлюлозы в медицине основано на очистке крови или плазмы от присутствующих в них метаболитов и ксенобиотиков. При лечении таких заболеваний, как атеросклероз, гиперхолестеринемия, часто используют плазмообменную терапию (плазмаферез) для удаления из крови липидов, грубодисперсных белков и других патологических продуктов. При такой фильтрации, как правило, отсутствует селективность: при выделении из плазмы избыточного холестерина (в концентрациях, способствующих развитию атеросклероза) отфильтровываются и необходимые для жизни белковые субстанции и электролиты. Плазма возвращается пациенту только при условии гарантированной очистки от «патогенов». Особенностью существующих в настоящее время мембран и биофильтров является то, что, задерживая холестерин, они, как правило, не способны пропускать белки. В ряде случаев при фильтрации плазмы происходит коагуляция белков, приводящая к закупорке пор мембраны, к снижению ее эксплуатационных характеристик вплоть до полной непригодности. Задача заключается в разработке на основе модифицированного ацетата целлюлозы фильтрационных материалов (пленок, мембран, биофильтров), способных селективно очищать плазму крови больного от избыточного холестерина при сохранении других необходимых для жизни компонентов, в частности белков и электролитов.

В предложенном способе [189] исходный ацетат целлюлозы обрабатывают парами смеси растворителей (вода и диметилсульфоксид или вода и диметилацетамид в соотношении 90:10–99:1 соответственно) в закрытой системе при комнатной температуре до степени поглощения паров ацетатом целлюлозы не более 5 мас. %.

Количество поглощенных полимером паров определяли весовым методом и фиксировали на торсионных весах. Из модифицированного парами полимера (с различной степенью поглощения паров сорбата) готовили растворы 3%-й концентрации в традиционном технологическом растворителе – ацетоне, затем формовали пленки в стандартных условиях. Полученные пленки испытывали на фильтрующие свойства по отношению к холестерину, белкам и электролитам в клинических условиях [189].

4.3. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов

В настоящее время применение натуральных волокон при изготовлении современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) становится все более актуальным. Замена привычных стеклянных и углеродных наполнителей натуральными в ряде случаев обоснована и приводит как к удешевлению продукции, так и к снижению негативного влияния производственных факторов на окружающую среду.

Основой развития и совершенствования производства композиционных материалов является выпуск разнообразной и конкурентоспособной продукции в количествах, достаточных для обеспечения потребностей как внутреннего российского рынка, так и экспортных поставок. Выполнение этой задачи основано на разработке новых материалов и совершенствовании имеющихся технологий производства ПКМ. При этом идет постоянный поиск инноваций в области переработки материалов нового поколения [190].

Для повышения эффективности производства ПКМ разрабатываются ресурсосберегающие технологии, предусматривающие возможность использования продукции как растениеводства, так и деревообрабатывающей промышленности, что способствует снижению себестоимости продукции и рациональному расходованию природных ресурсов.

Объемы мирового производства натуральной древесины неуклонно растут, но при этом возобновляемость лесных ресурсов не успевает за потреблением. Возникает необходимость в новых источниках восполнения сырьевой базы. Кроме того, основная часть древесных ресурсов России располагается в восточной части страны, в то время как перерабатывающая промышленность сосредоточена в центре, поэтому задача поиска доступного и дешевого сырья для производства композиционных материалов с использованием возобновляемого сырья стоит весьма остро. Широкое вовлечение в производство ПКМ недревесного сырья, например различных натуральных волокон, будет способствовать решению этой задачи. Для внедрения «зеленых» технологий необходима заинтересованность бизнес-сообщества, а также разработка системы технологических, технических, экологических, экономических и организационных мер, обеспечивающих экологически ориентированный рост экономики при применении эффективных инновационных «зеленых» технологий (в том числе для получения расплавных связующих и перспективных материалов на их основе) [190].

Популярность композиционных материалов на основе натуральных волокон возрастает в технологически наиболее развитых отраслях промышленности, например в автомобильной. Растительные волокна

обладают значительными экологическими преимуществами и имеют достаточно высокие физико-механические свойства и приемлемую цену, не содержат токсичных веществ, и их можно выращивать в необходимых количествах.

В отечественной промышленности при производстве ПКМ натуральные волокна в настоящее время не применяются. В качестве наполнителей в основном востребованы стекло- и углеволокна, а полученные на их основе композиционные материалы, способные выдерживать высокую нагрузку, используются в авиации, космонавтике и специальном машиностроении. Однако существует множество областей применения ПКМ, где вполне достаточны более низкие свойства материала, а принципиальным фактором, определяющим уровень спроса на продукцию, является ее стоимость. В таком случае применение биокomпозитов целесообразно.

Замена традиционных материалов, используемых для отделки интерьеров, на биокomпозиты должна приводить к снижению как массы изделий, так и себестоимости продукции ввиду значительно более низкой стоимости натуральных наполнителей по сравнению со стекловолокном (в 7–8 раз).

Кроме того, благодаря применению натурального возобновляемого сырья снижается экологическая нагрузка на окружающую среду, потребление химического сырья уменьшается на 25 %, а углеродные выбросы – на 35 %. Уменьшается также содержание формальдегида, который часто используется при изготовлении подобной продукции.

Наиболее широкое применение композиционные материалы, армированные растительным волокном, нашли в автомобильной промышленности. Для армирования ПКМ в этом случае могут использоваться лен, пенька, джут, сизаль, кокос. В странах с развитым автомобилестроением эти материалы обычно импортируются. В автомобильной промышленности усиливается тенденция к использованию легких полимерных композиций, достаточно прочных и устойчивых к коррозии. В настоящее время в современных автомобилях содержание таких материалов составляет более 10 % (по массе), причем их количество постоянно растет.

В последние годы как в России, так и во всем мире отмечается рост производства и переработки льна, что обусловлено повышенным интересом к потреблению льняных тканей и одежды, обладающих повышенными экологическими и эксплуатационными качествами. В связи с этим возрастает количество образующихся отходов – костры, которая, как правило, не находит экономически выгодного применения. Однако костра является эффективным материалом для переработки в материалы

различного назначения, что обусловлено ее физико-химическими особенностями и дешевизной.

Льняная костра по химическому строению сходна с древесиной, она содержит много стойких химических соединений – лигнин, целлюлозу, высокополимерные пентозаны [191], поэтому может склеиваться при помощи применяемых в деревообработке клеев на основе традиционных смол. Частицы костры образуют фракцию, пригодную для использования в плитном производстве без дополнительной обработки. Начальная влажность костры, поступающей с льноперерабатывающих заводов, составляет 12–30 %, что позволяет снизить затраты на сушку в сравнении с производством древесностружечных плит. На основе костры возможно изготовление конструкционных строительных и мебельных плит плотностью от 600 кг/м³ и теплоизоляционных плит плотностью порядка 300 кг/м³. Данная технология разработана и освоена в России. Ее недостатком является необходимость выделения из костры пылевидной фракции и волокна с целью снижения расхода связующего и повышения физико-механических свойств плит.

Костра может использоваться в комбинированных древесностружечных плитах. Основу прочности изделиям будет придавать внутренний слой из древесной стружки, желательно плоской резаной, а наружные слои на основе костры льна будут создавать мелкоструктурную поверхность. При этом сокращаются затраты на поверхностную обработку плит (шлифование) и уменьшается количество образующихся отходов.

С 1985 г. известна технология производства теплозвукоизоляционных плит малой плотности и с малым содержанием связующего (МДФ). Их изготавливают из разволокненных частиц костры с добавлением до 8 % смолы и 1 % парафина. При производстве плит МДФ костра не требует предварительной очистки, измельчения и сортировки. Эта технология очень проста и заключается в разволокнении увлажненной костры на дефибриляторе и приготовлении однородной кострово-клеевой массы. После структурной гомогенизации смеси выполняется легкое формование плит до достижения нужной конфигурации. Плиты обладают высокой структурной однородностью, мелкоструктурной поверхностью и необходимой формой.

Костра может быть использована для изготовления плит без вяжущего. Данное производство включает процессы замачивания костры для ее разволокнения и формования, затем ведется обезвоживание плит пневмоотсосами или валковыми прессами, после чего плиты высушиваются. Полученные данным методом плиты имеют малую плотность (250–420 кг/м³), обладают высокими звуко- и теплоизоляционными свойствами и могут использоваться в строительстве.

В льняной костре присутствует до 64 % целлюлозы, тогда как в древесине лиственных пород ее содержится до 47 %, в хвойных породах – до 58 %. По содержанию легкогидролизуемой части (пентозанов) костра уступает древесине, поэтому вполне оправдано применение костры в производстве плит с минеральными вяжущими, например с цементом. При этом воздействие так называемых «цементных ядов» на процесс структурообразования материала существенно снижается, а физико-механические показатели продукции возрастают.

Экономически выгодной можно считать переработку костры льна в плитные клееные материалы конструкционного или теплоизоляционного назначения, так как при относительно невысоких затратах на сырьевые материалы и связующее выпускается качественная продукция, сравнимая по своим физико-механическим показателям с традиционными клееными древесными материалами.

Прочность клееных плитных материалов на основе костры льна на 10–20 % ниже аналогичных древесных, что объясняется меньшей когезионной прочностью отдельных частичек костры, деформированных и частично разрушенных в процессе первичной обработки. Поэтому с целью повышения прочности конструкционных материалов на основе костры льна рекомендуется комбинировать древесные материалы и материалы на основе костры.

Эффективным можно считать производство композиционной фанеры, наружные слои которой состоят из взаимно перпендикулярных слоев лущеного шпона, а внутренним заполнением является клеевая композиция на основе костры льна, по принципу изготовления кстроплит. Основу прочности данному материалу придают слои лущеного шпона, при этом его расход на единицу продукции существенно снижается. Чем больше толщина композиционной фанеры и меньше толщина шпона в наружных слоях, тем меньше себестоимость готовой продукции.

Производство композиционной фанеры можно организовать по одно- и двухстадийной схемам. В первом случае сборка пакетов шпона для нижнего и верхнего слоев фанеры, насыпка внутреннего слоя, подпрессовка и горячее прессование материала должны осуществляться за один общий цикл на одной технологической линии. По второй схеме возможно изготовление в отдельном потоке тонких плит для внутреннего слоя (кстроплит), а их облицовывание слоями шпона должно выполняться на другом технологическом потоке [191].

Авторами работы [192] предложен способ изготовления отделочного материала для повышения комфортабельности жилых и служебных зданий, конструирования элементов бытовой мебели и формования кстроторфяных горшочков для выращивания рассады сельскохозяй-

ственных культур. Способ получения органического конструкционного материала на основе льняной костры включает операции измельчения методом дефибрирования очищенной льняной костры, предварительно гидролизованной в течение 1–12 ч в водном растворе консерванта – гидроксида натрия с концентрацией не более 5 % и температурой 288–300 К при следующем соотношении компонентов, мас. %: сухая льняная костра – 15–17; водный раствор консерванта – 83–85, калибрование костроволокнистой массы через сито с диаметром отверстий 0,5 мм, формование и сушку.

В работе [193] рассмотрено изготовление теплоизоляционных строительных изделий для утепления жилых и промышленных зданий, скотных дворов, различного рода хранилищ и труб подачи горячих жидкостей. Способ получения органического теплоизоляционного материала на основе льняной костры включает операции измельчения методом дефибрирования очищенной льняной костры (предварительно подвергнутой в течение 1–12 ч гидролизу в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией не более 5 % и с температурой 288–300 К при следующем соотношении компонентов, мас. %: сухая льняная костра – 15–17, водный раствор гидроксида натрия – 83–85), калибрование через сито с диаметром отверстий 1–2 мм, формование и сушку.

4.4. Натуральные ткани растительного происхождения

Основным веществом, составляющим волокна растительного происхождения, является целлюлоза. В растительных волокнах также присутствуют воски, жиры, белковые, красящие вещества и др. Растительные волокна могут быть расположены на поверхности семян (хлопок), на стенках плода (капок), в оболочке плодов (кайр), внутри стебля (лен, пенька, джут, кенаф), в листьях (абака, сизаль, генекен, формиум, юкка).

Первым волокном, освоенным, окультуренным человеком, был лен. Еще за пять тысяч лет до н. э. в долине реки Нил (на территории современного Египта) из льна изготавливали ткани. Еще раньше научились извлекать волокна из стеблей лубяных растений и плести из них подобие тканей [194].

Семенные растительные волокна

Наиболее часто используемым натуральным целлюлозным волокном является хлопок. Археологические находки в Мохенджо-Даро в современном Пакистане и долине Теуакан в Мексике, относящиеся к третьему тысячелетию до н. э., доказывают, что хлопок начали культивировать и использовать для изготовления текстиля еще более пяти тысяч лет назад. Хлопковыми тканями из Индии, отличавшимися особой

тонкостью и высочайшим качеством, торговали в Средиземноморье со времен Александра Македонского, проложившего торговые пути на Восток. Александрия стала главным центром транзита этого товара. Позже расцвет города-государства Венеции еще более способствовал развитию торговли индийскими тканями. Интересно, что многие современные ткани сохранили свои «индийские» названия, напоминающие о тех местах, где они изготавливались: коленкор, мадаполам, мадрас. В VII в. выращивание хлопка и производство тканей из него началось в Испании, где оно процветало вплоть до XV в. После открытия морского пути в Индию на первое место в поставках тканей из хлопка вышла Португалия.

В течение XVII в. текстильное производство сконцентрировалось в Англии, ставшей его центром. Тем временем выращивание хлопка расширилось в Северной Америке и на Карибских островах. Эта тенденция, связанная с изобретением в Америке хлопкоочистительной машины, развитием прядильного и ткацкого производства, усилилась в конце XVIII в. наряду с использованием энергии воды и пара в Британии.

Первые крупные хлопчатобумажные мануфактуры появились в России в первой половине XVIII в. Такой, например, была полотняная фабрика Тамеса – текстильная фабрика, существовавшая в Хамовной слободе в Москве. Фабрика появилась благодаря Петру I, который хотел развивать отрасли, связанные с военным производством. Именно он основал первое предприятие в помещениях, конфискованных у Авраама Лопухина. В 1707 г. фабрика начала работу, но приносила только убытки, поэтому в 1718 г. Петр передал фабрику обрусевшему голландцу Ивану Тамесу, поручив наладить производство тканей и полотна, не уступающих по качеству иностранным. Полотняная фабрика Тамеса долго оставалась крупнейшей в Москве: в 1720 г. она включала в себя ткацкие и прядильные отделения, расположенные в Белом городе, Малом Знаменском переулке и Хамовниках. Фабрика вырабатывала почти все сорта полотна, от грубого до самого тонкого; от тканей до скатертей и салфеток; тонкий и толстый тик; ткани для камзолов, цветные носовые платки и многое другое.

История текстильной промышленности в Ивановской области также насчитывает более 250 лет. В начале XIX в. Ивановский край из полотняного превратился в ситцевый, в качестве сырья использовался не столько местный лен, сколько привозной хлопок. Чтобы не зависеть от поставщиков сырья, пряжи и суровья со стороны, ивановские текстильные магнаты стали создавать предприятия типа комбинатов. В 1878 г. в Иваново-Вознесенске появился Комитет торговли и мануфактур. На ивановских предприятиях выпускались в основном хлопчатобумажные и льняные ткани.

Хлопок и лен являются наиболее распространенными и используемыми в промышленности растительными волокнами. Из молекул целлюлозы состоят также волокна конопли – травянистого однолетнего растения (человеку конопля известна уже три с половиной тысячи лет; волокна конопли называют пенькой); юты – тропического растения (родина – Индия, Китай); кенафа – тропического растения (родина – Индия, Китай); джута – тропического растения (родина – Южная Америка, Африка). Волокна названных тропических растений используются в технических целях (для производства мешковины, изоляционного материала, брезента, рыболовных сетей, канатов, упаковочной ткани), а также в быту (для изготовления ковров, покрывал, мебельных тканей).

Хлопковые волокна – это волокна, покрывающие семена хлопчатника. Используются в пряже в натуральном отбеленном и в мерсеризованном виде. Натуральный хлопок окрашивается только в блеклые тона (таковы его свойства), а после мерсеризации он может быть окрашен в яркие, сочные тона (что по незнанию нередко воспринимается как примесь синтетического волокна). Конечно, процесс мерсеризации недешев, но эти затраты оправданы явными эстетическими преимуществами и повышением носкости изделий. Однако необходимо помнить, что мерсеризованный хлопок менее растяжим и в большей степени подвержен усадке после сушки, чем немерсеризованный.

Хлопок – одно из древнейших прядильных волокон. Изначально его называли древесной шерстью. Сначала эта культура проникла в Китай, где ее знали за две с половиной тысячи лет до н. э., но использовали в основном как декоративное растение. Только к XIII в., после завоевания Китая монголо-татарами, хлопчаткачество укрепило свои позиции. Известно, что по Великому шелковому пути возили не только шелковые, но и хлопчатобумажные ткани, а также хлопок, хлопчатобумажную пряжу и красители для тканей. Большую роль в распространении хлопка в Европе в XI–XII вв. сыграли крестовые походы западноевропейских феодалов на Ближний Восток. Технология производства хлопка получила распространение в Италии, а затем через Швейцарию пришла в Германию, далее во Францию и Англию. На Руси хлопок стал известен в середине XV в. благодаря торговым связям с Бухарой, Самаркандом и другими городами Средней Азии. Во второй половине XVII в., при царе Алексее Михайловиче, была предпринята попытка разводить хлопок под Москвой, но она закончилась полным провалом. В конце XVIII в. хлопчатобумажное (ситцевое) производство зарождается в центральных районах России – Ивановской, Тверской, Владимирской и Московской губерниях. В результате ожесточенной конкуренции с исконно русским льном

хлопчатобумажные ткани заняли лидирующее положение в производстве тканей из натуральных волокон [194, 195].

Волокна хлопка вместе с семенами называются хлопком-сырцом. Треть массы хлопка-сырца составляют волокна, две трети – семена. Семена хлопка содержат до 15 % хлопкового масла, которое используют в пищевой промышленности. Собранный с кустов хлопчатника хлопок-сырец поступает на первичную обработку, включающую в себя следующие операции:

1) предварительную очистку от частиц листьев, коробочек и веток на машинах-чистителях;

2) отделение волокон от семян на волокноотделительных машинах, в результате чего получается хлопок-волокно;

3) очистку волокон от пыли, мелких примесей и пуха на сетчатых барабанах с вакуумным отсосом;

4) прессование волокна в кипы и их упаковку. Упакованные кипы хлопка поступают на хлопкопрядильные предприятия.

Для хлопкового волокна характерны относительно высокие показатели прочности, химической стойкости (оно долгое время не разрушается под воздействием воды и света) и теплостойкости (до 130–140 °С), средняя гигроскопичность (18–20 %) и малая доля упругой деформации, вследствие чего изделия из хлопка подвержены смятию. Средняя длина волокон хлопка, покрывающих семена внутри плода растения – коробочки, колеблется от 22 до 50 мм при поперечнике 18–25 мк. Волокна хлопка представляют собой клетки с очень тонкими стенками и внутренним каналом. Под микроскопом волокна предстают в виде плоских ленточек, штопорообразно закрученных. У зрелого волокна такая ленточка закручена больше и равномернее, чем у незрелого. Зрелые волокна, имеющие стенки определенной толщины и открытый с одной стороны канал, легко прокрашиваются растворами красителей; волокна же незрелые, с очень тонкими стенками, не имеющие канала, остаются белыми, что является пороком, проявляющимся на тканях при крашении.

Строение волокон зависит от степени их зрелости. Волокна хлопка делят на совершенно незрелые, незрелые, незрелые, зрелые и перезрелые (рис. 12). Под микроскопом незрелые волокна хлопка – сплюснутые, лентовидные, с тонкими стенками и широким каналом внутри. По мере созревания волокон в их стенках откладывается целлюлоза и толщина стенок увеличивается, канал становится уже, волокно приобретает извитость. Толщина стенок и степень извитости оказывают влияние на его качество. Незрелые тонкостенные волокна имеют вид плоских или свернутых ленточек, обладают малой прочностью, низкой эластичностью, плохо окрашиваются. Зрелые волокна хлопка в

продольном виде представляют собой сплюснутые трубочки с характерной спиральной извитостью, что объясняет высокую ценность хлопка как прядильного материала.

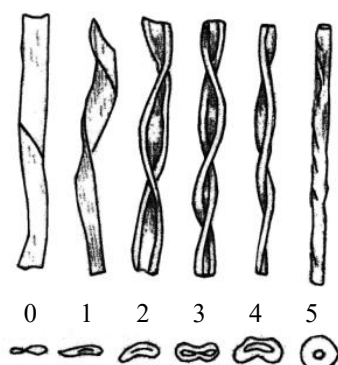


Рис. 12. Хлопковое волокно различных степеней зрелости:
0 – совершенно незрелое (мертвое); 1 и 2 – недозрелое;
3 и 4 – зрелое; 5 – перезрелое

Перезрелые волокна хлопка имеют цилиндрическую форму и узкий канал внутри, открытый с одной стороны. У перезрелых волокон толстые стенки, повышенная прочность, прямая (не извитая) форма и сравнительно большая жесткость. Ни перезрелые, ни незрелые волокна к текстильной переработке непригодны. По степени зрелости, которая оценивается исходя из соотношения наружного и внутреннего диаметров волокна, хлопковые волокна подразделяются на 11 групп: от 0 (незрелые) до 5 (предельно зрелые) с интервалом 0,5. Наибольшая степень пригодности для изготовления текстильных материалов у волокон со степенью зрелости 2,5–3,5.

В поперечном срезе волокна имеют бобовидную, иногда округлую форму с каналом посередине, открытость которого с одного конца влияет на способность волокон легко смачиваться и набухать изнутри, превосходя по этому показателю лубяные волокна. Наряду с этим хлопковое волокно, несмотря на небольшую массу, имеет развитую поверхность, что обуславливает положительное адсорбционное свойство хлопка. Волокна хлопка легко сцепляются между собой, распрямляются при вытягивании и хорошо поддаются закручиванию. Благодаря этим особенностям хлопок, появившийся в Европе позднее другого растительного волокна (льняного и конопляного), в короткий срок завоевал главенствующее положение в текстильном производстве [196].

Лубяными называются волокна, залегающие в стеблях, листьях и оболочках плодов лубяных растений. Лубяные волокна относят к классу целлюлозных волокон. Из стеблей растений получают пеньку, джут, рами,

кенаф, канатник, кендырь, льняное волокно, из листьев растений добывается манильская пенька, а также сизаль, а из плодов (скорлупы кокосовых орехов) – койр.

Пеньку получают в результате обработки стеблей однолетнего двудольного травянистого растения из семейства крапивных. Пенька применяется преимущественно для изготовления прочных крученых изделий (ниток, шпагата, веревок, канатов), мебельных, мешочных и технических тканей.

Джут – однолетнее тропическое травянистое растение из семейства липовых, достигающее высоты трех-четырёх, а в отдельных случаях шести метров. Волокна, полученные из джута отечественных сортов, отличаются высокими прочностью, мягкостью, тониной. Используется джут почти исключительно для изготовления мешковины.

Рами – это волокно стеблей китайской крапивы – многолетнего субтропического травянистого растения из семейства крапивных. Из луба рами в зависимости от режима обработки получают волокно двух типов: с высоким содержанием целлюлозы, пригодное для получения более тонкой пряжи, и более грубое длинное техническое волокно. Из рами вырабатывают мебельные ткани, рыболовные сети, канаты, веревки и денежные банкноты. Текстильные материалы из рами завоевывают все большую популярность благодаря своим уникальным свойствам, в частности повышенной износостойкости, высокой способности к влагопоглощению и хорошей воздухопроницаемости [197].

Кенаф – однолетнее растение, произрастающее на Северном Кавказе. По строению и свойствам элементарного волокна кенаф близок к джуту и используется по тому же назначению.

Канатник – однолетнее травянистое растение высотой до 2,5 м у диких форм и до 4,5 м у культурных. Стебель канатника по строению аналогичен кенафу и джуту. Техническое волокно канатника, уступающее по мягкости волокну кенафа и джута, используется для изготовления шпагата, веревок и канатов.

Кендырь – многолетнее полукустарниковое растение. Длина стебля достигает 5 м. Сырье характеризуется высокой прочностью, легкой расщепляемостью на хлопкообразное волокно, устойчивостью к действию влаги (малой загниваемостью).

Для производства текстильных бытовых изделий в основном используется льняное волокно, остальные виды растительных волокон применяются для технических целей. Хотя они и превосходят по прочности льняные, но при этом обладают грубостью и жесткостью. Основное назначение этих волокон – тарные ткани, веревки, канаты, парусина.

Льняные волокна – это натуральные волокна растительного происхождения. На Руси лен повсеместно культивируют с X–XIII вв. Сегодня лен растет в местах умеренного климата. В мире насчитывают до 200 видов льна.

Волокна льна заложены в лубяном слое стебля растения и выделяются биохимическим или механическим путем. Для волокон больше всего подходит лен-долгунец, используется все растение.

Основным полимером льняного волокна является α -целлюлоза (80 %); низкомолекулярные фракции составляют 8,5 %, лигнин – 5,2 %, жировосковые вещества – 2,7 %, белковые и зольные – 3,2 %. Таким образом, по сравнению с хлопком в волокне льна содержится большое количество сопутствующих веществ. Присутствие лигнина в составе волокон придает им жесткость, хрупкость и ломкость. Элементарное волокно льна представляет собой растительную клетку веретенообразной формы с узким каналом и заостренными концами. Волокно имеет первичную и вторичную стенки, в которых фибриллы расположены по спирали с углом наклона к оси волокна 8–12°. В слоях вторичной стенки по мере приближения к каналу угол наклона фибрилл уменьшается и может достигать 0°. Слоистая структура волокна образуется в результате постепенного отложения целлюлозы на его стенках. Длина элементарного волокна и поперечник зависят от места расположения волокна в стебле: наиболее толстые и короткие располагаются у основания стебля, а в направлении верхушки они становятся тоньше и длиннее. Отдельные элементарные волокна соединяются между собой в пучки с помощью срединных пластинок, состоящих из пектиновых веществ и лигнина. Обычно в пучке содержится 15–30 элементарных волокон, а в стебле – 20–25 пучков. Пучки волокон хорошо развиты по всей длине стебля и благодаря боковым ответвлениям соединяются друг с другом, образуя в стебле сетчатый волокнистый каркас.

Первичная обработка собранного льна состоит из нескольких механических, физических и химических процессов с целью выделения из стебля пучков волокон. Выделенные волокна подвергают гребнечесанию, в результате чего получают пряжи длинных очищенных комплексных (технических) волокон чесаного льна и короткие волокна – очесы. Из чесаного льна получают гребенную пряжу, идущую на изготовление высококачественных бытовых тканей. Очесы вместе с короткими волокнами, полученными из отходов трепания, используются либо для получения так называемой оческовой пряжи, либо для получения котонина – хлопкоподобного льняного волокна.

Суть котонизации заключается в уменьшении длины пучков очеса и разделении их до уровня элементарных волокон. В настоящее время применяют несколько способов котонизации:

химический (за счет разрушения пектина и лигнина химическими реагентами);

механический (путем разрезания или разрыва волокнистой ленты);

механохимический и биологический (расщеплением пектиновых веществ ферментами).

Если комплексное волокно чесаного льна имеет длину в среднем 170–250 мм и поперечник 150–250 мкм, то котонизированные волокна получают длиной 25–45 мм и тониной 14–100 мкм. Это позволяет использовать их в смеси с хлопком, вискозой, шерстью и другими волокнами.

Свойства технического лубяного волокна в основном определяются строением и свойствами элементарных волокон, а также наличием различных примесей, которые в лубяных волокнах присутствуют в больших количествах, чем в хлопке. В среднем длина технических волокон, применяемых в прядении, составляет 35–90 см при толщине 10–3,33 текс. Длина элементарного волокна составляет в среднем 10–38 мм, поперечник – 12–37 мкм. Физико-химические свойства льна и хлопка достаточно близки. Так, например, действие на льняное волокно воды, пара, щелочей, кислот, окислителей и светопогоды примерно такое же, как и на хлопковое. При этом имеются и некоторые особенности свойств льняного волокна, проявляющиеся при указанных воздействиях. Гигроскопичность льна выше, чем у хлопка. Лен быстро впитывает и отдает влагу. Особенностью льна является и его высокая теплопроводность, поэтому на ощупь волокна всегда холодные. С этим свойством связано также и то, что при нагревании сухие волокна льна выдерживают более высокие температуры, чем хлопок, так как имеют большую гигроскопичность. Наряду с этим льняные волокна обладают высокой воздухопроницаемостью, лечебными свойствами и являются наиболее прочными из натуральных волокон. По прочности они превышают волокна шерсти и хлопка, а также обладают стойкостью к гниению. В мокром состоянии прочность элементарных волокон увеличивается, а технических уменьшается, так как размягчаются пектиновые вещества и ослабляется связь между отдельными пучками волокон.

Элементарное льняное волокно имеет наибольшее относительное разрывное усилие и наименьшее разрывное удлинение, поскольку по сравнению с хлопком лен обладает более плотной и ориентированной структурой. Кроме того, волокна льна малоэластичны, поэтому изделия из льняных тканей сильно сминаются, а одежда деформируется. Изделия из

льна отличаются высокой износоустойчивостью. Светостойкость льна также несколько выше: потеря 50 % прочности происходит после инсоляции в течение 990 ч. Лен обладает характерным блеском, так как его волокна имеют гладкую поверхность и не теряют свой первоначальный вид при многократных стирках. Недостатком является то, что большое количество пектиновых веществ и пигментов, толстые стенки и узкий замкнутый канал затрудняют подготовку к крашению и печатанию.

При кипячении в растворах синтетических моющих средств волокна становятся светлее и мягче, так как происходит вымывание пектиновых веществ. Кислоты, щелочи, окислители и восстановители действуют на лен так же, как и на хлопок. Органические растворители, применяемые при химической чистке, на лен не действуют. Цилиндрическое строение волокна дает возможность изготавливать компактную, гладкую, непушистую пряжу. Из льняного волокна выпускают ткани бытового назначения – плательные, костюмные, портьерные, для столового и постельного белья, а также ткани технического назначения – тарные, парусину, брезент [194, 198].

В работе [199] предложен способ получения очищенного льняного волокна, включающий его предварительную механическую обработку – рыхление с одновременным укорочением волокон и отделением твердых частиц, кислование, окислительную варку и обработку пероксидсодержащим раствором. Предварительную механическую обработку проводят путем последовательного осуществления рыхления с укорочением волокна, отделением твердых частиц при помощи воздушного центробежного потока в сочетании с многократным ударным воздействием колковых барабанов при скорости их вращения 700–1 200 об/мин. Затем рыхление с одновременным укорочением волокон до средней массодлины 35–55 мм и отделение твердых частиц указанным выше способом выполняют повторно, а перед кислованием волокно в течение 30–60 мин при температуре 30–50 °С подвергают обработке раствором, содержащим 2,0–5,0 г/л едкого натра и 0,2–0,5 г/л смачивателя, после чего промывают водой. Способ позволяет получить высокоочищенное льняное волокно с высоким выходом α -целлюлозы, низким остаточным содержанием природных примесей, высокой скоростью смачивания и низкой степенью полимеризации.

Результаты исследований [200] могут быть использованы для получения отбеленного льняного волокна, пригодного при изготовлении ваты, нетканых материалов и изделий медицинского назначения (раневых покрытий, салфеток, протирок и т.д.) на их основе, а также предметов гигиены и продукции, используемой в косметологии. Предложенный способ беления льняного волокна для изготовления материалов медицинского назначения включает в себя обработку раствором серной

кислоты и последующую промывку при температуре 25–30 °С в течение 25–30 мин. Затем проводится окислительная варка щелочным раствором пероксида водорода, содержащим стабилизатор (поэтапно при различных значениях силикатно-щелочного модуля: сначала при температуре 20–25 °С при модуле 0,5–0,6 в течение 10–15 мин, затем при модуле 0,8–0,9 в течение 10–20 мин, далее при модуле 1,0–1,1 в течение 30–60 мин при температуре 70–75 °С). После этого температуру повышают до 96–98 °С и выдерживают в течение 30–60 мин, затем модуль снижают до 0,4–0,5 и продолжают варку в течение 30–60 мин, отбеливают волокна в щелочном растворе, содержащем те же вещества, что и раствор для окислительной варки, промывают водой и проводят заключительную кисловку водным раствором уксусной кислоты.

Широко используются на практике одно- и двухстадийные способы беления льняной ровницы при ее подготовке к мокрому прядению. При одностадийных способах обработку льноволокна проводят только щелочно-окислительными растворами, а при двухстадийных – щелочно-окислительными и щелочно-восстановительными растворами в различной последовательности.

При воздействии химических реагентов в волокнах льна разрушаются компоненты, расположенные в срединных пластинках и обеспечивающие скрепление элементарных волокон в техническом комплексном волокне. Вследствие этого ослабляются межволоконные связи, что делает льняное волокно пригодным к дроблению в процессе вытягивания на прядильных машинах. О том, что достигнута необходимая степень извлечения примесей при подготовке ровницы к прядению, свидетельствует снижение ее разрывной нагрузки в мокром состоянии. (Разрывная нагрузка ровницы, хорошо подготовленной к прядению, снижается в 6–8 раз по сравнению с ее прочностью в суровом виде.)

Известен способ беления механически очищенного льноволокна с линейной плотностью 0,3–0,4 текс путем его обработки 2,8–3,0%-м раствором, содержащим пероксид водорода, уксусную кислоту (при их соотношении 1:2) и минеральную кислоту при температуре 85–90 °С в течение 55–60 мин, последующей традиционной окислительной варки в присутствии пероксида водорода, силикатного стабилизатора и щелочных агентов (110–120 мин), горячих и холодных промывок, обработки раствором едкого натра (140–150 г/л) при температуре 16–20 °С в течение 20–30 мин, холодной промывки и кисловки. Недостатками способа являются сложность, длительность, низкая экономичность и экологическая опасность технологического процесса в связи с высокими концентрациями реагентов, в том числе легколетучей уксусной кислоты. При этом

требуемое качество конечного продукта не получается вследствие высокой степени деструкции целлюлозы из-за длительного (50–60-минутного) воздействия горячих (85–90 °С) растворов, содержащих минеральные кислоты, последующего 30-минутного воздействия высококонцентрированного щелочного раствора и необходимости проведения стадии интенсивной нейтрализации (так как предусмотренная холодная промывка не позволяет удалить сорбированную щелочь). Традиционно после обработки высококонцентрированными растворами щелочей промывки проводят при температуре 75–95 °С с последующей нейтрализацией. Кроме того, существует опасность значительной потери волокнистой массы вследствие распада изначально тонких и коротких волокон (0,3–0,4 текс) в условиях жесткой химической обработки.

Задача изобретения [201] состояла в поиске способа получения котонина из льноволокна, позволяющего упростить технологический процесс за счет сокращения числа химических операций, повысить экологичность, исключить обработку хлорсодержащими отбеливателями и получить котонин широкого применения, гигроскопические свойства которого обеспечивают возможность переработки его в нетканые полотна медицинского назначения, а прядомые свойства (штапельная длина, линейная плотность, извитость, мягкость) обеспечивают минимальную потерю волокна при его переработке в двух- и трехкомпонентную смесовую пряжу с хлопком, вискозой, шерстью, полиэфиром по технологиям хлопчатобумажного или шерстяного производства. Это позволяет использовать для выпуска материалов бытового назначения не 25–30 % льняного сырья, а 80–85 %, расширяет ассортимент текстильных материалов массового спроса, изготавливаемых с применением натуральных волокон, и дает возможность производить пряжу и отделять льносодержащие ткани по технологиям и на оборудовании хлопчатобумажного производства.

Предложенный в работе [201] способ котонизации льняного волокна включает восстановительную варку, промывку и кислотку. Варке подвергают суровое льняное волокно, прошедшее механическое разволокнение до линейной плотности 0,3–1,5 текс, а процесс проводят в присутствии комплексона при температуре 100–115 °С в течение 1,5–2 ч, причем используют комплексон на основе натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты или на основе производного этилидендифосфоновой кислоты, а в качестве восстановителя применяют взятые по отдельности или в различном сочетании друг с другом антрахиноновые, азотсодержащие и серосодержащие восстановители. Комплексон используют в концентрации 0,1–2,0 г/л. Предложенный

способ упрощает технологический процесс и снижает его трудоемкость за счет сокращения количества стадий химической обработки с трех до одной путем исключения стадий беления, второй варки и необходимых после них промывок. Это позволяет уменьшить энергозатраты, экономить людские и материальные ресурсы, высвободить производственные площади.

Традиционные химические способы умягчающей отделки льняных тканей обеспечивают достижение эффекта за счет нанесения на материал различных видов смягчителей и при необходимости последующей их термофиксации. Однако и после обработки льняных тканей смягчителями последующее их механическое ворсование невозможно, так как не обеспечивает получение качественных эффектов с образованием равномерного застила, а отдельные выдернутые из структуры нитей волокна ухудшают внешний вид ткани. Кроме того, существенными недостатками известных химических способов умягчающей отделки ткани являются кратковременность получаемого результата и его неустойчивость: в процессе стирок смягчители вымываются из волокна и достигнутый при отделке эффект смягчения заметно снижается при последующей эксплуатации тканей и изделий из них. Помимо названного, применяемые синтетические реагенты в композиционных составах смягчителей значительно ухудшают экологические характеристики производства и могут вызывать дерматологические реакции при эксплуатации текстильных изделий.

Снижение жесткости текстильных полуфабрикатов может быть достигнуто при ферментативных методах модификации льняного волокна.

Ферментативные технологии позволяют сохранить в льняном волокне лигнин и природные красители, что открывает широкие возможности для художественно-колористического оформления таких материалов. Лигнин, обуславливающий серебристо-серую окраску льна, разрушается под действием окислителей, поэтому естественный серый фон ткани можно использовать для нанесения рисунка методом цветной вытравной печати. Нетрадиционность технологических решений заключается в определении условий и подборе таких окислительных систем, которые обеспечат эффективное разрушение хромофорной системы природного красителя и устойчивость хромофорной структуры синтетического красителя в условиях высокощелочной среды. Варьирование последовательности операций крашения и твердофазного беления серых льняных тканей позволяет получать новые дизайнерские эффекты – цветовой муар, деграде, «жировую печать», «масляное пятно» и т.п. Кроме того, внедрение новых экологических разработок в производство повысит конкурентоспособность льняных изделий [202].

Заключение

В современных условиях рыночной экономики первоочередной проблемой является полное и комплексное использование сырьевых ресурсов.

На сегодняшнем этапе промышленного производства особое внимание уделяется не только основным свойствам конечного продукта, но и ресурсо- и материалоемкости производства, экологической чистоте и возможности утилизации, переработки и вторичного использования этого продукта. Известно также, что материалы, покрытия и различные реагенты производятся химической промышленностью, а это подразумевает серьезную экологическую опасность (токсичные отходы, выбросы вредных промежуточных продуктов), повышенную энергоемкость и т.д. Поэтому интерес к так называемой «зеленой» химии – разработке новых технологических процессов с пониженной энергоемкостью, высокой производительностью и малым количеством отходов и побочных продуктов – высок и устойчив.

Растительное сырье находит широкое и разнообразное применение в пищевой, целлюлозно-бумажной, химической, текстильной, фармацевтической, парфюмерной, косметической и многих других отраслях промышленности. При этом его можно перерабатывать как с помощью традиционных экстракционных, термохимических и химических процессов (пиролиза, кислотного гидролиза), так и с использованием микробиологических технологий: ферментативного гидролиза, микробиологической конверсии и др.

Растительное сырье является уникальным возобновляемым источником применяемых в фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности промышленно важных соединений, многие из которых зачастую не могут быть получены никаким другим путем. Это актуализирует поиск новых сырьевых источников и способов получения востребованных БАВ из многообразия растительного мира. Кроме того, перспективны технологии, позволяющие перерабатывать возобновляемое растительное сырье в биотопливо, а также обеспечить производство биополимеров, востребованных в медицине, строительстве, при разработке экологичных упаковочных материалов и т.д.

Библиографический список

1. Буркова Е.А., Канарский А.В., Канарская З.А. Перспектива применения фитобиотехнологии для получения биологически активных веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 14. С. 352–356.
2. Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья: учебно-методическое пособие. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2012. 111 с.
3. Федорова А.М. Получение комплекса биоактивных веществ из клеточных культур *in vitro* *Thymus vulgaris* и *Panax ginseng*: химический состав, биологические свойства и перспективы применения: дис. ... канд. биол. наук: 4.3.5. Кемерово, 2022. 164 с.
4. Степуро М.В., Хапрова Е.Н. Сравнительная оценка биологической ценности белков растительного сырья // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2010. № 4. С. 34–35.
5. Белковые изоляты из растительного сырья: обзор современного состояния и анализ перспектив развития технологии получения белковых изолятов из растительного сырья / Д.В. Компанцев [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2016. № 1. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=24132> (дата обращения: 25.02.2023).
6. Бычкова Е.А., Борисова А.В. Белковые концентраты сои: технологии производства и перспективы применения // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 88–94.
7. Способ получения соевого пищевого белка из бобов генетически немодифицированной сои: пат. 2297773 Рос. Федерация. № 2005135978/13 / Бабий С.М.; заявл. 21.11.2005; опубл. 27.04.2007, Бюл. № 18. 6 с.
8. Способ получения соевого изолированного белка: пат. 2709384 Рос. Федерация. № 2019113459 / Морозов Д.М., Сушков В.В., Радиновский О.; заявл. 30.04.2019; опубл. 17.12.2019, Бюл. № 35. 29 с.
9. Способ получения соевого белкового изолята: пат. 2612151 Рос. Федерация. № 2016117351 / Тришин С.Б., Кравцова Т.А.; заявл. 05.05.2016; опубл. 03.02.2017, Бюл. № 7. 16 с.
10. Способ получения белка из гороха под ультразвуковым воздействием: пат. 2715327 Рос. Федерация. № 2018122222 / Иритков С.А., Кудряшов А.С., Янкевич С.В.; заявл. 19.06.2018; опубл. 26.02.2020, Бюл. № 6. 6 с.
11. Текстурированные белки гороха: пат. 2398444 Рос. Федерация. № 2008108500/13 / Бурсье Б., Делебарр М., Лис Ж., Маркийи Ф.; заявл. 10.09.2009; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25. 21 с.

12. Способ получения белка из растительного сырья: пат. 2138172 Рос. Федерация. № 98104476/13 / Антипова Л.В., Глотова И.А., Астанина В.Ю., Князева А.Ю.; заявл. 12.03.1998; опубл. 27.09.1999. 14 с.
13. Способ получения белка из растительного сырья: пат. 2134991 Рос. Федерация. № 97119239/1 / А.И. Коновалов [и др.]; заявл. 18.11.1997; опубл. 27.08.1999. 7 с.
14. Хрулев А.А., Бесчетникова Н.А. Белок из люпина: технологии, применение, перспективы // Пищевая промышленность. 2015. № 12. С. 63–65.
15. Способ производства белка из семян люпина: пат. 2251884 Рос. Федерация. № 2003124623/04 / Квасенков О.И., Тюрюков А.Б.; заявл. 12.08.2003; опубл. 20.05.2005, Бюл. № 14. 3 с.
16. Доморощенкова М.Л. Современные тенденции развития технологий и рынка растительных белков из масличных семян // Вестник ВНИИЖ. 2013. № 2. С. 38–43.
17. Способ получения пищевого белкового концентрата из семян подсолнечника: пат. 2379941 Рос. Федерация. № 2008134933/13 / Лобанов В.Г., Степура М.В., Щербаков В.Г.; заявл. 26.08.2008; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. 6 с.
18. Preparation, characterization and functional properties of flax seed protein isolate / Р. Kaushik [et al.] // Food Chemistry. 2016. № 197. P. 212–220.
19. Сычев И.А., Калинкина О.В., Лаксаева Е.А. Биологическая активность растительных полисахаридов // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2009. № 4. С. 143–148.
20. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы (обзор) // Ползуновский вестник. 2016. № 4-1. С. 174–178.
21. Иванов Ю.С., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие. Ч. 1. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. 77 с.
22. Способ получения целлюлозы: пат. 2547689 Рос. Федерация. № 2013154888/12 / Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В.; заявл. 10.12.2013; опубл. 2015.04.10, Бюл. № 10. 6 с.
23. Способ получения целлюлозы: пат. 2590882 Рос. Федерация. № 2015115985/12 / Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Чесноков Н.В.; заявл. 27.04.2015; опубл. 10.07.2016, Бюл. № 19. 6 с.
24. Способ получения целлюлозы из мискантуса для химической переработки: пат. 2763880 Рос. Федерация. № 2020139398 / Д.В. Шульженко [и др.]; заявл. 30.11.2020; опубл. 11.01.2022, Бюл. № 2. 14 с.

25. Азимова С.Т. Обеспечение безопасности и детоксикационных свойств продуктов питания на основе тыквенного пектина: дис. ... д-ра философии: 6D073500. Алматы, 2018. 213 с.
26. Назаренко М.Н. Совершенствование технологий получения инулина и фруктозо-глюкозного сиропа из топинамбура и их применения в производстве функциональных молочных продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01, 05.18.04. Краснодар, 2014. 171 с.
27. Современные способы производства инулина из растительного сырья / В.В. Лисовой [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 118. С. 1363–1376.
28. Способ получения инулинсодержащего раствора из топинамбура: пат. 0228129 Рос. Федерация. № 2004134313/13 / Манешин В.В., Артемьев В.Д.; заявл. 24.11.2004; опубл. 10.08.2006, Бюл. № 22. 6 с.
29. Способ получения инулина и других фруктаносодержащих продуктов из топинамбура: пат. 2011114593, Рос. Федерация. № 2011114593/13 / Артемьев В.Д., Васильева Ю.П.; заявл. 13.04.2011; опубл. 20.10.2012, Бюл. № 29. 1 с.
30. Способ получения инулина: пат. 2121848 Рос. Федерация. № 93053968/14 / И.П. Чепурной [и др.]; заявл. 02.12.1993; опубл. 20.11.1998.
31. Factors influencing the starch digestibility of starchy foods: A review / Z. Yang [et al.] // Food Chemistry. 2023. Vol. 406. 135009.
32. Allan M.C., Rajwa B., Mauer L.J. Effects of sugars and sugar alcohols on the gelatinization temperature of wheat starch // Food Hydrocolloids. 2018. № 84. P. 593–607.
33. The microstructure of starchy food modulates its digestibility / J. Tian [et al.] // Crit Rev Food Sci Nutr. 2019. № 59 (19). P. 3117–3128.
34. Alsaffar A.A. Effect of thermal processing and storage on digestibility of starch in whole wheat grains // Journal of Cereal Science. 2010. № 52. P. 480–485.
35. Obadi M., Qi Y., Xu B. High-amylose maize starch: Structure, properties, modifications and industrial applications // Carbohydrate Polymers. 2023. Vol. 1. № 299. 120185.
36. Bertoft E., Koch K., Aman P. Structure of building blocks in amylopectins // Carbohydrate Research. 2012. № 361. P. 105–113.
37. Castanha N., Rojas M.L., Augusto P.E.D. An insight into the pasting properties and gel strength of starches from different sources: Effect of starch concentration // Scientia Agropecuaria. 2021. № 12 (2). P. 203–212.

38. Comparison of the structure and properties of hydroxypropylated acid-hydrolysed maize starches with different amylose/amylopectin contents / P. Chen [et al.] // Food Hydrocolloids. 2021. № 110. 106134.
39. High amylose-based bio composites: Structures, functions and applications / M. Faisal [et al.] // Polymers. 2022. № 14 (6). P. 1235.
40. Long chains and crystallinity govern the enzymatic degradability of gelatinized starches from conventional and new sources / A.L.O. Gaenssle [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2021. № 260. 117801.
41. Alam M.K. A comprehensive review of sweet potato (*Ipomoea batatas* [L.] Lam): Revisiting the associated health benefits // Trends in Food Science & Technology. 2021. № 115. P. 512–529.
42. Apriyanto A., Compart J., Fettke J. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications // Plant science: an international journal of experimental plant biology. 2022. Vol. 318. 111223.
43. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches / J.Waterschoot [et al.] // Starch – Stärke. 2015. № 67. P. 14–29.
44. Jansky S., Fajardo D. Amylose content decreases during tuber development in potato // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2016. № 96 (13). P. 4560–4564.
45. Zhao X., Andersson M. Andersson Resistant starch and other dietary fiber components in tubers from a high-amylose potato // Food Chemistry. 2018. № 251. P. 58–63.
46. Hu Y. Formation and characterization of starch-based spherulite: effect of molecular weight of potato amylose starch // FoodChem. 2022. № 371. 131060.
47. Способ получения крахмала из картофеля: пат. 2314319. Рос. Федерация. № 2005141186/13 / Холмянский Ю.А., Дегтярев В.А.; заявл. 29.12.2005; опубл. 01.10.2008, Бюл. № 1. 5 с.
48. Способ получения крахмала из картофеля: пат. 2196145 Рос. Федерация. № 2001135049/13 / В.Г. Костенко [и др.]; заявл. 26.12.2001; опубл. 10.01.2003. 5 с.
49. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling // Int. J. Biol. Macromol. 2019. № 122. P. 969–996.
50. Wang B., Gao W., Kang X. Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures // Food Hydrocolloids. 2021. № 118. 101016.
51. Yu C., Liu J., Tang X. Correlations between the physical properties and chemical bonds of extruded corn starch enriched with whey protein concentrate // RSCAdv. 2017. № 7. P. 11979–11986.

52. Bashir K., Aggarwal M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: A review // Journal of Food Science and Technology. 2019. № 56 (2). P. 513–523.
53. Comparison of the effects in the germination and growth of corn seeds (*Zea mays* L.) by exposure to magnetic, electrical and electromagnetic fields / J. Ortiz-Aguilar [et al.] // ChemicalEng. Trans. 2015. № 43. P. 169–174.
54. Analysis of the pasting profile in corn starch: structural, morphological, and thermal transformations / N. Rincon-Londono [et al.] // Int. J. Biol. Macromol. 2016. № 91. P. 106–114.
55. A new separation approach of amylose fraction from gelatinized high amylose corn starch / Y. Zhu [et al.] // Food Hydrocolloids. 2022. Vol. 131. 107759.
56. Non-conventional starch sources / B. Tagliapietra [et al.] // Current Opinion in Food Science. 2021. Vol. 39. P. 93–102.
57. Modification of African breadfruit (*Treculia africana*, Decne) kernel starch: Physicochemical, morphological, pasting, and thermal properties / A.A. Oderinde [et al.] // Int J Biol Macromol. 2020. № 153. P. 79–87.
58. Comparison of structural and functional properties of starches from five fruit kernels / K. Guo [et al.] // Food Chem. 2018. № 257. P. 75–82.
59. Unripe mango kernel starch: partial characterization / O. Patino-Rodriguez [et al.] // Food Hydrocolloids. 2020. № 101. 105512.
60. Characterization and technological properties of peach palm (*Bactris gasipaes* var. *gasipaes*) fruit starch / M.H. Ferrari [et al.] // Food Res Int. 2020. № 136. 109569.
61. Characterization and study of functional properties of banana starch green variety of Mysore (*Musa AAB – Mysore*) / M. Fontes [et al.] // Food Sci Technol. 2017. № 37. P. 224–231.
62. Physicochemical and structural properties of low-amylose Chinese yam (*Dioscorea pposita* Thunb.) starches / Y. Shao [et al.] // Int J Biol Macromol. 2020. № 164. P. 427–433.
63. Comparison of structural features and in vitro digestibility of purple yam (*Dioscorea alata* L.) resistant starches by autoclaving and multi-enzyme hydrolysis / T. Li [et al.] // Food Sci Biotechnol. 2018. № 27. P. 27–36.
64. Structure and properties of starches from Arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*) roots / N. Castanha [et al.] // Int J Biol Macromol. 2018. № 117. P. 1029–1038.
65. Structural and physicochemical properties of ginger (*Rhizoma curcumae longae*) starch and resistant starch: A comparative study / X. Li [et al.] // Int J Biol Macromol. 2020. № 144. P. 67–75.

66. Hung P.V., Vo T.N.D. Structure, physicochemical characteristics, and functional properties of starches isolated from yellow (*Curcuma longa*) and black (*Curcuma caesia*) turmeric rhizomes // *Starch/Staerke*. 2017. № 69. P. 1–8.
67. Physicochemical and structural properties of starch from young bamboo culm of *Bambusa tuldoidea* / M.H.F. Felisberto [et al.] // *Food Hydrocolloids*. 2019. № 87. P. 101–107.
68. Characterization of young bamboo culm starch from *Dendrocalamus asper* / M.H.F. Felisberto [et al.] // *Food Res Int*. 2019. Vol. 124. P. 222–229.
69. Clerici *Bambusa vulgaris* starch: Characterization and technological properties / M.H.F. Felisberto [et al.] // *Food Res Int*. 2020. Vol. 132. 109102.
70. Characteristics of pea, lentil and faba bean starches isolated from air-classified flours in comparison with commercial starches / L. Li [et al.] // *Food Chem*. 2019. № 276. P. 599–607.
71. Characterization of starch from bamboo seeds / Y. Ai [et al.] // *Starch/Staerke*. 2016. Vol. 68. P. 131–139.
72. Kajla P., Sharma A., Sood D.R. Flaxseed – A potential functional food source // *J. Food Sci. Technol*. 2015. Vol. 52. P. 1857–1871.
73. Antioxidant potential of herbal polysaccharides: An overview on recent researches / B. Bulu [et al.] // *Sensors International*. 2022. Vol. 3. 100158.
74. Structure conformation, physicochemical and rheological properties of flaxseed gums extracted under alkaline and acidic conditions / T. Hellebois [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 192. P. 1217–1230.
75. Structural elucidation of rhamnogalacturonans from flaxseed hulls / K.-Y. Qian [et al.] // *Carbohydr. Res*. 2012. Vol. 362. P. 47–55.
76. Soukoulis C., Gaiani C., Hoffmann L. Plant seed mucilage as emerging biopolymer in food industry applications, current opinion in food // *Science*. 2018. Vol. 22. P. 28–42.
77. Production of arabinoxylan-oligosaccharides from flaxseed (*Linum usitatissimum*) / K. Guilloux [et al.] // *J. Agric. Food Chem*. 2009. Vol. 57. P. 11308–11313.
78. Qian K-Y. Structure-function relationship of flaxseed gum from flaxseed hulls. Ph.D. Thesis. The University of Guelph. Ontario, Canada. 2014. 107 p.
79. Purification, composition and biological activities of a novel heteropolysaccharide extracted from *Linum usitatissimum* L. seeds on laser burn wound / I. Trabelsi [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 144. P. 781–790.

80. Identification and partial characterization of proteins and proteoglycans encrusting the secondary cell walls of flax fibres / R. Girault [et al.] // *Planta*. 2000. Vol. 211 (2). P. 256–264.
81. Identification and characterization of antioxidant and immune-stimulatory polysaccharides in flaxseed hull / Y. Biao [et al.] // *Food Chemistry*. 2020. Vol. 315. 126266.
82. Application of plant mucilage polysaccharides and their techno-functional properties' modification for fresh produce preservation / I.F. Olawuyi [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 272. 118371.
83. Isolation of mucilage from flaxseeds and its use as a binder in manufacturing of tablet / S. Shripad [et al.] // *Int. J. of Pharmaceutical Research and Development (IJPRD)*. 2012. Vol. 4 (409). P. 64–69.
84. Muthusamy S., Udayakumar G.P., Narala V.R. Recent advances in the extraction and characterization of seed polysaccharides, and their bioactivities: A review // *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 2021. Vol. 26. 100276.
85. Углеводный состав слизи из семян льна и его связь с морфологическими признаками / Е.А. Пороховина [и др.] // *Сельскохозяйственная биология*. 2017. № 1. С. 161–171.
86. Светогорова Д.А., Ожимкова Е.В., Ущиповский И.В. Эффективная переработка семян *Linum usitatissimum* // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2014. № 1 (25). С. 80–83.
87. Flaxseed gum reduces body weight by regulating gut microbiota / J. Luo [et al.] // *J. Funct. Foods*. 2018. Vol. 47. P. 136–142.
88. Low-frequency ultrasonic extraction of polysaccharides *Linum usitatissimum* / E.V. Ozhimkova [et al.] // *Fine Chemical Technologies*. 2009. Vol. 4 (3). P. 70–74.
89. Cui W., Kenaschuk E., Mazza G. Influence of genotype on chemical composition and rheological properties of flaxseed gums // *Food Hydrocolloids*. 1996. Vol. 10. P. 221–22730.
90. Carboxymethyl derivatives of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) gum: characterisation and solution rheology / J. Liu [et al.] // *Int. J. Food Sci. Technol*. 2016. Vol. 51. P. 530–541.
91. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2008. 240 с.
92. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. 256 с.
93. Мельников Б.Н., Щеглова Т.Л., Виноградова Г.И. Применение красителей: учебное пособие для вузов. 3-е изд., испр. и доп. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2010. 331 с.

94. Харламова О.А., Кафка Б.В. Натуральные пищевые красители. М.: Пищевая промышленность, 1979. 191 с.
95. Гудвин Т., Мерсер Э.О. Введение в биохимию растений / пер. с англ. В 2 т. Т. 2. М.: Мир, 1986. 312 с.
96. Скорикова Ю.Г. Полифенолы плодов и ягод и формирование цвета продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1973. 232 с.
97. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. М.: Пищевая промышленность, 1980. 302 с.
98. Ветров М.Ю., Акишин Д.В., Акимов М.Ю. Расширение ассортимента пищевых антоциановых красителей из нетрадиционного растительного сырья // Вопросы питания. 2016. № 5. С. 108–113.
99. Способ производства пищевого красителя из садового паслена санберри: пат. 2601585 Рос. Федерация. № 2015119279/13 / Винницкая В.Ф., Акишин Д.В., Ветров М.Ю.; заявл. 21.05.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. 6 с.
100. Способ получения антоцианового красителя из растительного сырья: пат. 2158743 Рос. Федерация. № 2000110391/13 / Смирнов В.А., Сидоров В.В., Смирнова В.В.; заявл. 26.04.2000; опубл. 10.11.2000. 6 с.
101. Смирнов Е.В. Пищевые красители: справочник. СПб.: Профессия, 2009. 346 с.
102. Способ получения натурального смесового каротиноидно-антоцианового красителя: пат. 2516637 Рос. Федерация. № 2012144747/05 / В.М. Болотов [и др.]. Заявл. 22.10.2012; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14. 7 с.
103. Способ получения хлорофилла из высших водных растений: пат. 2496813 Рос. Федерация. № 2011152659/05 / Мукатова М.Д., Кабанин М.И., Салиева А.Р.; заявл. 22.12.2011; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 18. 1 с.
104. Гуринович Л., Пучкова Т. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. М.: Школа косметических химиков, 2005. 192 с.
105. Формазюк В.И. Энциклопедия пищевых лекарственных растений: Культурные и дикорастущие растения в практической медицине. Киев: А.С.К., 2003. 792 с.
106. Гавриловец А.Г., Яковук И.Н. Эфиромасличные растения отдела «Ботанические экспозиции» Центра экологии. URL: <http://rep.brsu.by:80/handle/123456789/4825> (дата обращения: 26.02.2023).
107. Способ получения розового эфирного масла: пат. 268493 Рос. Федерация. № 2018120635 / Тарасов В.Е., Чумак А.А., Гальго А.Д.; заявл. 04.06.2018; опубл. 09.04.2019, Бюл. № 10. 5 с.
108. Пономарева А.А., Самуйлова Е.О., Лесных А.В. Топливо-энергетические ресурсы. СПб.: Университет ИТМО, 2021. 107 с.

109. Fua X., Belwala T., Cravotto G. Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components. Review // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Vol. 60. 104726.
110. Lefebvre T., Destandau E., Lesellier E. Selective extraction of bioactive compounds from plants using recent extraction techniques: A review // *Journal of Chromatography A*. 2021. Vol. 1635. 461770.
111. Влияние ультразвуковой кавитации на реакционную способность лигноцеллюлозных субстратов при биоконверсии растительной биомассы / А.П. Карманов [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 39. № 9. С. 52–57.
112. Lignocellulosic biomass for bioethanol: Recent advances, technology trends, and barriers to industrial development. Review article / T. Su [et al.] // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020. Vol. 24. P. 56–60.
113. A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels / S. Soltaniana [et al.] // *Energy Conversion and Management*. 2015. Vol. 212. 112792.
114. Pan X., Zhu J. An update on sulfite pretreatment of lignocellulosic biomass for effective production of cellulose ethanol // *Proceeding of the 16 ISWFPC*. 2011. P. 968–972.
115. Драчева Л.В. Биотопливо второго поколения – развитие в мире и в России // *Пищевая промышленность*. 2012. № 7. С. 28–29.
116. Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach. A review / A. Arevalo-Gallegosa [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 99. P. 308–318.
117. Ethanol production from acid hydrolysate of wood biomass using the flocculating yeast *Saccharomyces cerevisiae* strain KF-7 / Y. Tang [et al.] // *Process Biochemistry*. 2006. Vol. 41. P. 909–914.
118. Римарева Л.В. Биологические аспекты переработки растительного сырья на топливный биоэтанол // *Производство спирта и ликероводочных изделий*. 2007. № 3. С. 4–10.
119. Screening and construction of *Saccharomyces cerevisiae* strains with improved multi-tolerance and bio-ethanol fermentation performance / D.Q. Zheng [et al.] // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. P. 3020–3027.
120. Continuous ethanol fermentation coupled with recycling of yeast flocs / B. Wang [et al.] // *Chinese Journal of Biotechnology*. 2006. Vol. 22. P. 816–821.

121. Bellissimi E., Ingledew W.M. Metabolic acclimatization: preparing active dry yeast for fuel ethanol production // *Process Biochemistry*. 2005. Vol. 40. P. 2205–2210.
122. Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья: пат. 2593724 Рос. Федерация. № 2015125195/10 / Е.А. Скиба [и др.]; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 8 с.
123. Биоэтанол из борщевика как дикорастущего, так и культивируемого: пат. 2458106 Рос. Федерация. № 2010138695/04 / Д.С. Стребков [и др.]; заявл. 21.09.2010; опубл. 08.10.2012, Бюл. № 22. 7 с.
124. Применение биометанола для получения водорода и биотоплива, способ получения биоводорода и установка для производства биотоплива: пат. 2489348 Рос. Федерация. № 2010119343/05 / Кукконен П., Кнууттила П., Йокела П.; заявл. 20.12.2011; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 35. 21 с.
125. Способ получения биометанола на целлюлозных заводах: пат. 2016101227 Рос. Федерация. № 2016101227 / Джема Н., Палеологоу М.; заявл. 16.06.2014; опубл. 24.07.2017.
126. Morone A., Pande, R.A. Lignocellulosic biobutanol production: Gridlocks and potential Remedies // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 37. P. 21–35.
127. Tashiro Y., Sonomoto K. Advances in butanol production by clostridia // *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*. Formatex. 2010. P. 1383–1394.
128. Qureshi N., Saha B., Cotta M. Butanol production from wheat straw hydrolysate using *Clostridium beijerinckii* // *Bioprocess Biosyst Eng*. 2007. Vol. 30. P. 419–427.
129. Zhang T., Du N., Tan T. Biobutanol production from sweet sorghum bagasse // *Biobased Mater Bioenergy*. 2011. Vol. 5 (3). P. 331–336.
130. Wang M., Liu J., Huo H. Life-cycle assessment of corn-based butanol as a potential transportation fuel // *Biotechnol. Prog*. 2008. 24. P. 1204–1214.
131. Jang M.-O., Choi G. Techno-economic analysis of butanol production from lignocellulosic biomass by concentrated acid pretreatment and hydrolysis plus continuous fermentation // *Biochem Eng J*. 2018. Vol. 15 (134). P. 30–43.
132. Combustion and emission characteristics of n-butanol-gasoline blends in SI direct injection gasoline engine / Z. Tian [et al.] // *Renewable Energy*. 2020. Vol. 146. P. 267–279.
133. Impact of butanolacetone mixture as a fuel additive on diesel engine performance and emissions / S.J. Algayyim [et al.] // *Fuel*. 2018. Vol. 227. P. 118–126.

134. Кучкина А.Ю., Сущик Н.Н. Источники сырья, методы и перспективы получения биодизельного топлива // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2014. Т. 7. № 1. С. 14–42.
135. Булаткин Г.А. Оценка эффективности производства нетрадиционных и возобновляемых источников энергии // Вестник РАН. 2009. № 79 (7). С. 608–616.
136. Липиды мицелиальных грибов как основа для получения биодизельного топлива / Я.Э. Сергеева [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. № 44. С. 576–581.
137. Феофилова Е.П., Сергеева Я.Э., Ивашечкин А.А. Биодизельное топливо: состав, получение, продуценты, современная биотехнология (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. № 46. С. 405–415.
138. Atadashi I., Aroua M., Aziz A. Biodiesel separation and purification: A review // Renewable Energy. 2011. Vol. 36. P. 437–443.
139. Berrios M., Skelton R. Comparison of purification methods for biodiesel // Chemical Engineering Journal. 2008. Vol. 144. P. 459–465.
140. Bond T., Templeton M. History and future of domestic biogas plants in the developing world // Energy for Sus. Development. 2011. Vol. 15. P. 347–354.
141. Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections // Energy Conversion and Management. 2008. Vol. 49. P. 2106–2116.
142. Gerpen J. Biodiesel processing and production // Fuel Processing Technology. 2005. Vol. 86. 10971107.
143. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review / Z. Helwani [et al.] // Fuel Processing Technology. 2009. Vol. 90. P. 1502–1514.
144. Biodiesel production by microalgae biotechnology / G. Huang [et al.] Applied Energy. 2010. Vol. 87. P. 38–46.
145. Jaruwat P., Kongjao S., Hunsom M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment // Energy Conversion and Management. 2010. Vol. 51. P. 531–537.
146. Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters // Fuel Processing Technology. 2005. Vol. 86. P. 1059–1070.
147. Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison // Progress in Energy and Combustion Science. 2010. Vol. 36. P. 364–373.
148. Kusdiana D., Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment // Bioresour. Technol. 2004. Vol. 91. P. 289–295.

149. Leung D., Wu X., Leung M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification // *Applied Energy*. 2010. Vol. 87. P. 1083–1095.
150. Miao X., Wu Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil // *Bioresour. Technol.* 2006. Vol. 97. P. 841–846.
151. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties / M. Ramos [et al.] // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. P. 261–268.
152. A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines / E. Sadeghinezhad [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 28. P. 410–424.
153. Sawangkeaw R., Ngamprasertsith S. A review of lipid-based biomasses as feedstocks for biofuels production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 25. P. 97–108.
154. Global trends on production and utilization of biodiesel / D. Tolmac [et al.] // *Energy Sources, Part B*. 2014. Vol. 9. P. 130–139.
155. Xiao M., Shin H.-J., Dong Q. Advances in cultivation and processing techniques for microalgal biodiesel: A review // *Chem. Eng.* 2013. Vol. 30. P. 2119–2126.
156. Xue J., Grift T., Hansen A. Effect of biodiesel on engine performance and emissions // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 1098–1116.
157. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review / Y. Yan [et al.] // *Applied Energy*. 2014. Vol. 113. P. 1614–1631.
158. Моргун В.В., Коць С.Я., Кириченко Е.В. Ростостимулирующие ризобактерии и их практическое применение // *Физиология и биохимия культурных растений*. 2009. Т. 41. № 3. С. 187–207.
159. Максимов И.В., Абизгильдина Р.Р., Пусенкова Л.И. Стимулирующие рост растений микроорганизмы как альтернатива химическим средствам защиты // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2011. Т. 47. № 4. С. 373–385.
160. Муродова С.С., Давранов К.Д. Комплексные микробные препараты. Применение в сельскохозяйственной практике // *Biotechnologia acta*. 2014. Vol. 7. № 6. P. 92–101.
161. Батъкаев Ж.Я. Роль микроорганизмов в повышении плодородия почвы // *Почвоведение и агрохимия*. 2013. № 2. С. 24–27.
162. Sanchez O., Ospina D., Montoya S. Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process // *Elsevier*. 2017. Vol. 9. P. 136–153.
163. Review on the current composting practices and the potential of improvement using two-stage composting / L. Lima [et al.] // *Chemical engineering transactions*. 2017. Vol. 61. P. 1051–1056.

164. Vigneswaran S., Kandasamy J., Johir M. Sustainable operation of composting in solid waste management // *Environmental sciences*. 2016. Vol. 5. P. 408–415.
165. Имранова Е.Л., Кириенко О.А. Изготовление компоста из растительных отходов: методические указания. Хабаровск: Тихоокеанский гос. ун-т, 2010. 17 с.
166. Fuchs G., Cuijpers M. Compost types, feedstocks and composting methods // *Handbook for composting and compost use in organic horticulture*. 2016. Vol. 1. P. 29–43.
167. Shrestha P., Small G.E., Kay A. Quantifying nutrient recovery efficiency and loss from compost-based urban agriculture // *PLoS One*. 2020. Vol. 3.15 (4). 0230996.
168. Current approaches and future trends in compost quality criteria for agronomic, environmental, and human health benefits / M. Bernal [et al.] // *Elsevier*. 2017. Vol. 3. P. 144–217.
169. Microbial additives in the composting process / N. Ribeiro [et al.] // *Agrotecnologia*. 2017. Vol. 2. P. 159–168.
170. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects / C.O. Onwosi [et al.] // *J. Environ Manage*. 2017. Vol. 190. P. 140–157.
171. A compost heating solution for a greenhouse in north-eastern Poland in fall / M. Neugebauer [et al.] // *Clean. Prod*. 2021. Vol. 279 (4). 123613.
172. Assessment of biowaste losses through unsound waste management practices in rural areas and the role of home composting / F.C. Mihai [et al.] // *J. Clean. Prod*. 2018. Vol. 172. P. 1631–1638.
173. Rapid-in-house composting of organic solid wastes with fly ash supplementation: Performance evaluation at thermophilic exposures / A. Mandpe [et al.] // *Bioresour. Technol*. 2021. Vol. 337 (12). 125386.
174. Fly ash as an additive for enhancing microbial and enzymatic activities in in-vessel composting of organic wastes / A. Mandpe [et al.] // *Bioresour. Technol*. 2019. Vol. 293. 122047.
175. Frass derived from black soldier fly larvae treatment of biodegradable wastes. A critical review and future perspectives / I.G. Lopes [et al.] // *Waste Manage*. 2022. Vol. 142 (1). P. 65–76.
176. Distribution of heavy metal resistant bacterial community succession in cow manure biochar amended sheep manure compost / H.M. Liu [et al.] // *Bioresour. Technol*. 2021. Vol. 335. 125282.
177. Advanced composting technologies promotes environmental benefits and eco-efficiency: A life cycle assessment / Z. Liu [et al.] // *Bioresour. Technol*. 2022. Vol. 346. 126576.

178. Sustainable treatment and nutrient recovery from leafy waste through vermicomposting / M. Mago [et al.] // *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 347. 126390.
179. Vermicomposting of cow manure: Effect of time on earthworm biomass and chemical, physical, and biological properties of vermicompost / R.F. Ramos [et al.] // *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 345. 126572.
180. Wang Y., Tang Y., Yuan Z. Improving food waste composting efficiency with mature compost addition // *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 349. 126830.
181. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) / Е.Н. Подденежный [и др.] // *Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого*. 2015. № 2 (61). С. 31–41.
182. Chen X., Yan N. A Brief overview of renewable plastics // *Materials Today Sustainability*. 2020. Vol. 7. 100031.
183. Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities / Jiang T. [et al.] // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. Vol. 3 (1). P. 8–18.
184. Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // *Химия растительного сырья*. 2010. № 1. С. 5–12.
185. Фридман О.А., Сорокина А.В. Перспективы создания биопластиков на основе ацетатов целлюлозы // *Химия растительного сырья*. 2014. № 1. С. 37–52.
186. Methodologies to assess the biodegradability of bio-based polymers-current knowledge and existing gaps / J.R.A. Pires [et al.] // *Polymers Basel*. 2022. Vol. 14. P. 1359.
187. The role of biodegradability on the management of petrochemical and bio-based plastic waste / S. De Gisi [et al.] // *J. Environ Manage*. 2022. Vol. 310. 114769.
188. Energy recovery options for the management of cellulose-based bioplastics and mixed municipal solid waste / G. Gadaleta [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. 2022. Vol. 166. 106628.
189. Способ модификации ацетатов целлюлозы для получения пленок, мембран и биофильтров: пат. 2174130 Рос. Федерация. № 2000116681/04 / Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Осипова О.В.; заявл. 23.06.2000; опубл. 27.09.2001. 9 с.
190. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2015. № 2. С. 48–53.

191. Угрюмов С.А., Боровков Е.А., Щербаков А.Е. Разработка технологической последовательности производства композиционной фанеры с применением костры льна // Лесной вестник. 2007. № 6. С. 120–122.
192. Способ получения органического конструкционного материала на основе льняной костры: пат. 2075207 Рос. Федерация. № 95110010/33 / А.Н. Стеблинин [и др.]; заявл. 22.06.1995.; опубл. 10.03.1997. 2 с.
193. Способ получения органического теплоизоляционного материала на основе льняной костры: пат. 2313502 Рос. Федерация. № 2006119092/03 / Стеблин А.Н., Стеблин Н.А.; заявл. 31.05.2006; опубл. 27.12.2007, Бюл. № 36. 9 с.
194. Волокна из натурального сырья. Прошлое, настоящее и будущее / Г.А. Тептерева [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. 2021. № 2. С. 33–39.
195. Осовская И.И. Комплексное использование древесины: природные и химические волокна: учебное пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2016. 96 с.
196. Рахмонова Р.Б., Бахриддинова Г.О. Формирование структуры хлопкового волокна // Academic research in educational sciences. 2021. Vol. 2. P. 72–80.
197. Xu B., Fang C., Watson M.D. Investigation new factors in cotton color grading // Text. Res. J. 1998. Vol. 68. P. 779–787.
198. Бодрова А.Ш. Материаловедение в технологии швейного производства: учебное пособие для высших учебных заведений. Томск: Томский государственный педагогический университет, 2014. 276 с.
199. Способ получения очищенного льняного волокна: пат. 2347862 Рос. Федерация. № 2007136094/12 / В.Н. Галашина [и др.]; заявл. 01.10.2007; опубл. 27.02.2009, Бюл. № 6. 11 с.
200. Способ беления льняного волокна для изготовления материалов медицинского назначения: пат. 2525781 Рос. Федерация. № 2013136894/12 / В.Н. Галашина [и др.]; заявл. 06.08.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. 14 с.
201. Способ котонизации льняного волокна: пат. 2175361 Рос. Федерация. № 2001100550/12 / С.М. Губина [и др.]; заявл. 10.01.2001; опубл. 27.10.2001.
202. Скобова Н.В., Ясинская Н.Н. Экспериментальные исследования процесса биообработки льняных тканей // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2013. № 2 (25). С. 59–63.

Елена Владимировна Ожимкова
Игорь Валентинович Ущাপовский

**Современные методы переработки
растительной биомассы**

Монография

Редактор М.Б. Юдина
Корректор С.В. Борисов

Подписано в печать 28.07.2023

Формат 60 x 84/16

Физ. печ. л. 10,25

Тираж 100 экз.

Усл. печ. л. 9,53

Заказ № 41

Бумага писчая

Уч.-изд. л. 8,92

С – 41

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22