



УДК 541.15

А. В. ПАВЛОВ, Е. П. ПЕТРЯЕВ

НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОГО МЕТОДА ОБРАБОТКИ КОРМОВ

Ионизирующие излучения находят все более широкое применение в различных сферах человеческой деятельности: стерилизации медицинских препаратов, обработке резинотехнических и полимерных материалов, пищевых продуктов, сточных вод и т. д. В сельском хозяйстве — это предпосевная обработка семян различных культур, дезинсекция импортного зерна, обеззараживание животноводческих стоков. Особый интерес, на наш взгляд, представляет возможность использования ионизирующих излучений для обработки кормов сельскохозяйственных животных. Этот интерес во многом основывается на простоте метода, поскольку вся радиационная обработка заключается в кратковременном нахождении облучаемого материала в зоне источника излучения, и значительности изменений, происходящих в нем при этом. Глубина и интенсивность физико-химических изменений, вызываемых в материале при такой обработке, в основном определяются величиной поглощенной дозы, интенсивностью и энергией излучения. Существенную роль при выработке технологических режимов играют также условия обработки, состояние обрабатываемого материала и др. Рассмотрению некоторых из перечисленных вопросов с точки зрения реальной перспективы применения радиационной технологии для обработки целлюлозосодержащих и зернофуражных кормов и посвящена эта работа.

Целлюлоза и целлюлозосодержащие материалы. Целлюлоза — основа грубых кормов, таких, например, как сено, солома злаковых культур и др. По питательным качествам (низкая перевариваемость целлюлозы) даже лучшие сорта сена значительно уступают зеленым кормам, фуражному зерну, комбикормам и другим кормовым материалам. На практике всегда применялись различные методы подготовки кормов к скармливанию, особенно соломы, довольно широко используемой в кормлении жвачных животных. Увеличивать питательные качества соломы пытались различными методами, в том числе и с помощью ионизирующих излучений [1—3]. При этом в основу положена идея разрушения полимерных молекул целлюлозы до олигосахаридов и простых сахаров (глюкоза, ксилоза и др.), которые легко усваиваются животными. Осахаривание соломы находится в прямой зависимости от величины поглощенной дозы [4] и в связи с этим основной цикл исследований проводился в интервале поглощенных доз $0,25 \div 3$ МГр, когда осахаривание соломы достигает нескольких десятков процентов [5, 6]. Скармливание такой соломы животным дало положительные результаты [5, 7], однако широкого применения результаты этих работ не получили из-за высокой стоимости обработки. Так, например, стоимость радиационной составляющей при облучении 1 т материала дозой 0,25 МГр с помощью изотопной установки на базе Co^{60} превышает 2000 руб., а обработка такого же количества материала и той же дозой ускоренными электронами — 70 руб. [8—11].

Ряд исследований направлен на поиск путей снижения поглощенных доз. Одним из направлений явилось использование тепловой и радиационной обработки целлюлозосодержащих материалов [12—14]. Установлено, что нагревание позволяет значительно увеличить эффективность воздействия ионизирующих излучений на целлюлозу и в значительной мере снизить величины поглощенных доз [14]. Пытались также проводить совместную химическую (щелочь) и радиационную обработку, что позволяло снизить поглощенную дозу вдвое [5, 15]. Тем не менее следует подчеркнуть, что такое сочетание методов воздействия не способствует серьезному улучшению экономических показателей, ухудшая при этом технологичность радиационных процессов обработки целлюлозных материалов и увеличивая энергетические затраты.

Идея использования низких, экономически приемлемых поглощенных доз (≤ 100 кГр) для обработки целлюлозосодержащих материалов впервые высказана в работе [16] и основана на том, что осахаривание не единственный путь повышения питательных веществ кормов. Известно, что целлюлолитические ферменты легче взаимодействуют с макромолекулами целлюлозы в местах разрыва β -гликозидных связей [17]. Следовательно, скорость ферментативного гидролиза целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов должна зависеть от степени их деструкции.

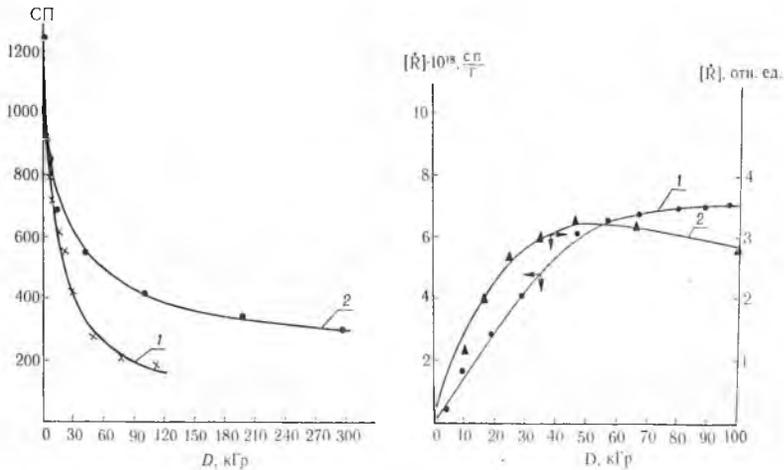


Рис. 1. Изменение степени полимеризации чистой целлюлозы (1) и целлюлозы соломы (2) от величины поглощенной дозы

Рис. 2. Зависимость накопления свободных радикалов в чистой целлюлозе (1) и соломе (2) от величины поглощенной дозы

На рис. 1 показана зависимость степени полимеризации (СП) чистой целлюлозы (кривая 1) и целлюлозы соломы (кривая 2) от величины поглощенной дозы. Нетрудно заметить, что деструкция макромолекул целлюлозы протекает с максимальной скоростью в интервале доз $10 \div 30$ кГр. Причем ход кривой одинаков как для чистой целлюлозы, так и для содержащего ее материала. Кроме того, показано [18, 19], что для целлюлоз различного вида характерна одинаковая зависимость изменения их СП от величины поглощенной дозы. Это достаточно существенный момент с точки зрения отработки единой технологии облучения целлюлозосодержащих материалов различного происхождения (солома злаковых культур, древесные опилки и др.).

Другими факторами, сказывающимися на экономичности и технологичности процесса, являются вид излучения и условия облучения материалов. В ряде работ исследовано влияние вида излучения (γ -лучи, ускоренные электроны, нейтронная обработка) и мощности дозы. Выяснено, что эти факторы существенно не влияют на процесс деструкции [20—23].

Сведения о влиянии условий облучения на скорость деструкции макромолекул целлюлозы несколько противоречивы. Согласно [24, 25], процесс деструкции целлюлозы практически не зависит от атмосферы облучения. Это подчеркивают и данные работ [4, 19, 21, 26—30], которые свидетельствуют о независимости скорости деструкции макромолекул целлюлозы от атмосферы облучения, будь то вакуум, среда, насыщенная кислородом, азотом, просто воздух. В то же время ясно [31], что уменьшение степени полимеризации целлюлозы хлопкового волокна при облучении на воздухе более значительно, чем в вакууме. На усиление процесса деструкции целлюлозы в присутствии кислорода указано и в [32], что объясняется его взаимодействием с макрорадикалами целлюлозы и образованием неустойчивых перекисных радикалов, распад которых ускоряет процесс деструкции целлюлозы [30, 33]. Тем не менее основная масса данных говорит о независимости скорости деструкции макромолекул целлюлозы от атмосферы облучения, а находящиеся в некотором противоречии с этим заключением результаты свидетельствуют об ускорении деструкции целлюлозы при облучении в присутствии кислорода. В конечном счете для технологии облучения целлюлозосодержащих материалов это разногласие не имеет принципиального значения, поскольку кислород ускоряет процесс деструкции, что дает положительный эффект, так как в данном случае важно достичь максимальной деструкции с наименьшими затратами энергии.

Зависимость степени деструкции целлюлозы от влажности исходного материала носит сложный характер. Максимальное снижение СП наблюдается при влажности 30—40 %, а дальнейшее увеличение ее замедляет процесс деструкции. Это вызвано, по-видимому, изменением механизма взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, т. е. при высокой влажности основную роль начинает играть не прямой, а косвенный радиолит обрабатываемого материала.

Как отмечено, деструкция целлюлозы сопровождается накоплением более короткоцепных углеводов, вплоть до простых сахаров, и, кроме того, приводит к накоплению радикальных продуктов (рис. 2). Видно, что кривые накопления радикалов в обоих случаях аналогичны и выходят на насыщение при дозах 60 кГр. Стабилизация радикальных продуктов осуществляется в кристаллических областях, где их подвижность ограничена и они могут существовать в вакууме в течение нескольких дней [34—36]. Присутствие воздуха ускоряет гибель радикалов, а нагрев образцов — сам процесс [32]. Это имеет существенное значение при обработке технологических режимов радиационной обработки целлюлозосодержащих кормов, поскольку известно [37], что целлюлолитические ферменты могут взаимодействовать с макромолекулами целлюлозы по радикальному механизму.

Механизм радиационной деструкции макромолекул целлюлозы достаточно подробно изучен [38, 39]. Отметим только, что деструкция сопровождается накоплением карбоксильных, карбонильных, альдегидных функциональных групп. Как видно из рис. 3, концентрация этих групп в облученной целлюлозе возрастает пропорционально доле поглощенной

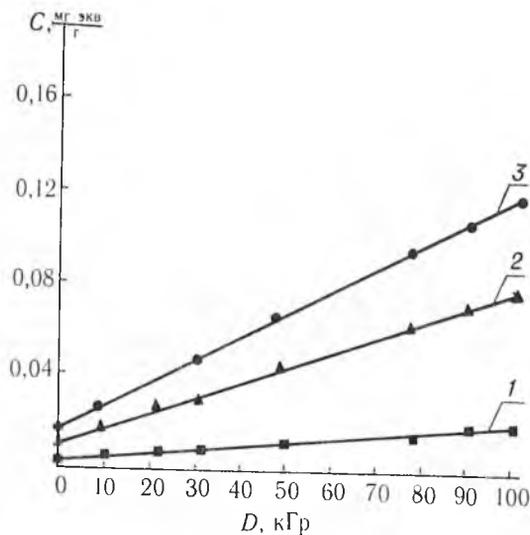


Рис. 3. Зависимость накопления кетонных (1), альдегидных (2) и карбоксильных (3) групп от поглощенной дозы в облученных образцах целлюлозы

энергии. Карбоксильные и карбонильные группы замедляют скорость ферментативного гидролиза целлюлозы [40—42], поэтому результаты по накоплению их имеют важное значение в выработке условий облучения целлюлозы и содержащих ее материалов с целью повышения их усвояемости животными.

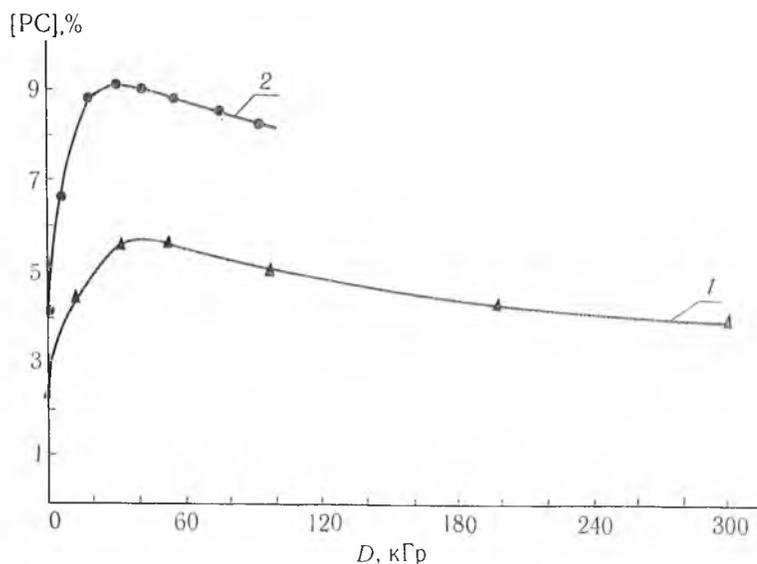


Рис. 4. Зависимость выхода редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе облученных образцов целлюлозы (2) и соломы (1) от поглощенной дозы

На рис. 4 показана зависимость ферментируемости целлюлозы и соломы культуральной жидкостью грибов-мутантов *Chaetomium cellulolyticum* и *Trichoderma lignorum* от величины поглощенной дозы. Сложный ход кривой может быть объяснен преобладанием тех или иных факторов, способствующих ускорению и замедлению ферментативного гидролиза целлюлозы. При этом следует отметить наличие максимума в области низких поглощенных доз. Это свидетельствует о возможности эффективного использования низких, экономически приемлемых доз обработки целлюлозосодержащих кормов. Подтверждением сказанному могут служить опыты *in vitro* с рубцовой жидкостью, показавшие возрастание коэффициента переваримости соломы в 1,65 раза при дозе 10 кгГр по отношению к необлученной соломе, и научно-производственные опыты на животных. Так, скармливание молодняку крупного рогатого скота соломенных гранул, обработанных ускоренными электронами дозой 70 кгГр, увеличило привесы в опытной партии по отношению к контролю на 6 % при одновременном сокращении расхода кормов на ~17 %.

Крахмал и зернофураж. Поставщиками крахмала и сахаров являются в основном зерно и комбикорма, тем не менее нельзя сказать о полной усвояемости зернофуража в организме животных. Так, коэффициенты переваримости крахмала не превышают 57,2 и 74,6 для крупного рогатого скота и свиней соответственно [43]. При этом речь идет о чистом крахмале, переваримость же крахмала, содержащегося в зерне, еще ниже. Сахара усваиваются животными и птицей значительно легче, чем крахмал, а потребность в них лишь в 1,3—1,7 раза меньше [11], поэтому на практике применяются различные методы обработки зерна (запаривание, экструдирование и т. д.)*, позволяющие увеличить усвояемость крахмала путем перевода его макромолекул в более доступные короткоцепные углеводы — декстрины и сахара. К сожалению, существующие способы характеризуются высокой энергоемкостью, низкой производи-

* Более подробно существующие способы обработки фуража рассмотрены в работе [11].

тельностью (экструдирование) и технологичностью (запаривание), значительным разрушением протеинов и малым КПД (микронизация) и т. д. Таким образом, поиск новых высокоэффективных способов обработки зернофуража является актуальной задачей.

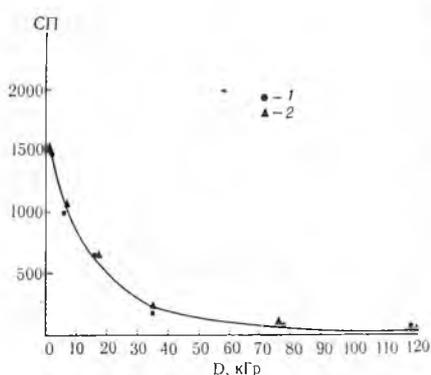


Рис. 5. Изменение степени полимеризации ячменного (1) и кукурузного (2) крахмалов от величины поглощенной дозы

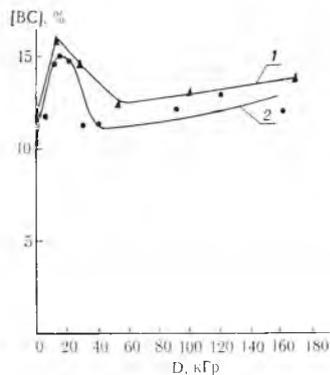


Рис. 6. Изменение ферментируемости зерна кукурузы (1) и ячменя (2) при облучении

Хорошие перспективы, на наш взгляд, в этом плане имеет радиационный метод обработки зернофуража. Это заключение основывается на тех изменениях, которые наблюдаются при воздействии ионизирующих излучений на зерно, в частности, изменении степени полимеризации кукурузного и ячменного крахмала от величины поглощенной дозы (рис. 5). Как и в случае целлюлозы, СП резко снижается в области поглощенных доз 10÷30 кГр. Деструкция макромолекул крахмала сопровождается образованием более короткоцепных продуктов. Наглядно это демонстрируют данные, представленные в [44], по молекулярно-массовому распределению полисахаридов в кукурузном крахмале. По мере роста поглощенной дозы содержание полисахаридов с молекулярной массой 50000 снижается со 100 % до 0 в интервале поглощенных доз 0÷627 кГр. При этом увеличивается количество низкомолекулярных полисахаридов. Так, содержание полисахаридов с молекулярной массой 20 000 в интервале поглощенных доз 32÷318 кГр повышается с 0,2 до 33 %. При дозе 114 кГр начинают появляться полисахариды с молекулярной массой 5000, количество которых возрастает до 32,8 % при 627 кГр. Образование полисахаридов с молекулярной массой 1000 наблюдается при дозе 318 кГр. Дальнейшее возрастание поглощенной дозы приводит к перераспределению продуктов деструкции в сторону низкомолекулярных, вплоть до дисахаридов и моносахаров [45]. Причем если в ранних работах [46, 47] указывалось на отсутствие сахаров в качестве продуктов деструкции крахмала, впоследствии установлено образование глюкозы, маннозы, галактозы, фруктозы, арабинозы, ксилозы, рибозы и др. [48, 49].

Следует отметить, что вид излучения [11], по сути, не влияет на протекание процесса деструкции крахмала и образование продуктов. В то же время скорость и глубина деструкции зависят от вида крахмала [50, 51], и при высоких дозах облучения наблюдается деструкция глюкопиранозных колец с образованием газообразных продуктов (H_2 , CO_2) [52]. Очевидно, что для радиационной технологии обработки кормов данный факт имеет отрицательное значение.

Влажность обрабатываемого материала оказывает ингибирующее действие на процесс деструкции макромолекул крахмала [53—56], которая протекает по радикальному механизму [56, 57, 58] и сопровождается накоплением функциональных групп (альдегидных, карбонильных, карбоксильных) [11, 59—61].

Таким образом, процессы, протекающие при воздействии ионизиру-

щих излучений на крахмал и крахмалсодержащие вещества, во многом сходны с аналогичными процессами в целлюлозе и целлюлозосодержащих материалах. Для последних мы наблюдали изменение их ферментируемости целлюлолитическими ферментами. Аналогичный эффект отмечается и для крахмала и содержащих его материалов [62—65]; атакуемость крахмала амилазами возрастает в области низких поглощенных доз и имеет максимальное значение при дозе 10 кГр (рис. 6).

Выбор технологической дозы обработки зернофуража должен учитывать перечисленные эффекты, вызываемые излучением в крахмале. Применение высоких доз позволяет добиться глубокой декстринизации крахмала, способствует значительному накоплению сахаров. Однако при этом существенно увеличивается стоимость обработки. Кроме того, высокие дозы могут снижать усвояемость корма за счет образования устойчивых белково-крахмальных соединений [66]. Напротив, низкие дозы обработки (до 30 кГр) экономически рентабельны, и в этой области отмечается значительное увеличение ферментативной активности амилаз.

Для комбикормов выбор технологической дозы еще более сложен по ряду факторов: во-первых, необходимо увеличить усвояемость зерновой части корма и ее декстринизацию, во-вторых, сохранить в корме белки, витамины и другие полезные вещества, в-третьих, обеспечить стерилизацию корма. Последний фактор играет наиболее существенную роль, поскольку в большинстве случаев заболевание животных и птицы (особенно молодняка) вызывается высокой обсемененностью болезнетворной микрофлорой. Так, общая обсемененность микроорганизмами комбикормов, применяемых для откорма цыплят-бройлеров, может иметь величину $432,5 \pm 94,6$ тыс./г и более, обсемененность микроскопическими грибами более $28,42 \pm 2,66$ тыс./г.

Анализ представленных в работах [11, 67] результатов указывает на возможность эффективного использования дозы 30 кГр для обработки

Аминокислотный состав комбикормов 5Б и 6Б, применяемых при выращивании цыплят-бройлеров, мг/г на абсолютно сухое вещество

Аминокислота	Комбикорм 5Б		Комбикорм 6Б	
	необработанный	обработанный	необработанный	
Аспарагиновая	16,5	16,45	14,6	14,6
Треонин	7,4	7,4	7,2	7,15
Серин	9,55	9,5	8,35	8,3
Глутаминовая	40,6	40,5	35,1	35,0
Пролин	13,4	13,35	11,3	11,3
Цистин	4,3	4,3	4,3	4,3
Глицин	9,3	9,25	9,3	9,3
Аланин	9,75	9,7	9,0	8,9
Метионин	2,9	2,9	2,6	2,6
Изолейцин	6,9	6,85	6,1	6,1
Лейцин	14,1	14,0	14,0	14,0
Тирозин	5,5	5,5	5,1	5,1
Фенилаланин	9,1	9,05	8,6	8,55
Гистидин	4,7	4,7	4,7	4,7
Лизин	10,1	10,0	10,3	10,2
Аргинин	9,95	9,9	10,6	10,5
Аммиак	12,4	12,7	12,9	13,3
Сумма	195,25	194,85	182,4	182,2

комбикормов. При этой дозе достигается полная стерилизация корма, витамины разрушаются не более чем на 8—13 % [67], содержание сахаров возрастает в 1,5—2 раза, аминокислотный состав сохраняется практически полностью (см. таблицу).

Стоимость обработки комбикормов дозой 30 кГр не превышает 7,5 руб. за 1 т, что экономически рентабельно.

Серия научно-производственных опытов свидетельствует о высокой эффективности обработки зерна и комбикормов дозой 30 кГр. Так, при откорме порослят-отъемышей до сдаточного веса (~100 кг) комбикормами, в состав которых входило зерно ячменя, обработанное ускоренными электронами дозами 1; 5; 10; 50 кГр, увеличило привесы на 11,8; 7,4; 14,1; 16,4 % соответственно поглощенной дозе [68]. При этом уже при дозе 1 кГр бактериальная обсемененность корма снизилась с 187,6 тыс. микробных клеток на 1 г до 5,56 тыс./г (обеззараживание 99,7 %).

Откорм порослят-отъемышей комбикормами, обработанными ускоренными электронами дозой 30 кГр, позволило сократить падеж (100 %), отставание в росте (8,5 %), отход (100 %) и увеличить привесы на 8,5 % по отношению к контрольным животным. При этом одновременно уменьшился расход кормов на получение единицы продукции. Все это позволило получить экономический эффект в размере 100 руб. на 1 т. комбикорма.

Положительный результат дал и опыт по откорму свиней с использованием обработанных ускоренными электронами комбикормов. Так, средний сдаточный вес в опытной партии составил 142,6, а в контроле 139,3 кг при одновременном снижении количества кормодней с 194 в контроле до 188 в опыте и уменьшении затрат комбикормов с 350,8 до 339 кормовых единиц для получения 1 ц свинины. Экономический эффект составил ~100 руб. на 1 т корма.

Скармливание обработанных ускоренными электронами комбикормов цыплятам-бройлерам позволило увеличить сохранность поголовья с 95,8 % до 96,4 %, среднесуточные привесы — с 28,4 до 29,7 г, повысить выход мяса 1 категории на 3 %. В результате получен экономический эффект 41 руб. на 1 т обработанного комбикорма.

Таким образом, можно сделать заключение о реальности использования ионизирующих излучений для обработки как целлюлозосодержащих, так и зернофуражных кормов. При этом следует учесть еще два момента: во-первых, какой вид источника излучения (изотопные источники, ускорители электронов) наиболее перспективен для радиационно-технологических установок по обработке кормов. В работах [8, 11] однозначно показаны преимущества ускорительной техники по отношению к изотопным источникам излучений, причем одним из основных недостатков последних является отсутствие необходимых мощностей для обработки всех используемых кормов. У ускорительной техники, на наш взгляд, в этом вопросе возможности неограничены. Так, если исходить из того, что в СССР ежегодно на корм скоту расходуется более 70 млн. т зерна [69], то следует оценить перспективы развития и производства ускорительной техники в свете ее возможностей по полной обработке таких количеств кормов. Производительность радиационной технологической установки определяется в первую очередь мощностью ускорителя, а также энергией испускаемых электронов и величиной необходимой дозы обработки. Например, разработанный ИЯФ СО АН СССР ускоритель типа ЭЛВ-4 (мощность 50 кВт, энергия 1,0÷1,5 МэВ) способен обработать в 1 ч 5—6 т комбикормов дозой 30 кГр. Следовательно, при трехсменной работе такой ускоритель за год может обработать более 20 000 т корма. Предположив, что все 70 млн. т зерна перерабатываются в комбикорма (это, несомненно, нереально), легко определить, что для их обработки потребуется 3500 ускорителей указанного типа. Ускоритель ЭЛВ-6 имеет мощность 100 кВт при той же энергии электронов. Следовательно, вдвое меньшее количество таких ускорителей обеспечит обработку указанных количеств комбикормов. Кроме того, уже разработаны и выпус-

каются ускорители мощностью 150÷300 кВт и более, что снижает необходимую потребность в них до нескольких сотен. До недавнего времени в СССР мощные ускорители выпускались в основном опытными производствами ИЯФ СО АН СССР и НИИ электрофизической аппаратуры имени Д. В. Ефремова. Промышленное производство ускорителей начато на заводе имени Ильича (Москва), вполне реально добиться выпуска в стране нескольких десятков ускорителей в год.

Список литературы

1. Ibrahim M., Pearce G. // Agr. Wassiss. 1980. V. 2. № 4. P. 253.
2. Bär M., Leonhard I., Flachovsky G., Hennig A., Wolf I., Nehrung K. // Isotopenpraxis. 1980. B. 16. № 10. S. 339.
3. Pigden W. J., Heaney D. P. // Adv. Chem. Ser. 1969. V. 95. P. 245.
4. Sakurada I., Kaji K., Okada T., Tsuchira A. // Cellul. Chem. and Technol. 1975. V. 9. № 5. P. 503.
5. Leonhard I., Arnold G., Baer M., Langguth H., Gey M., Hubert S. // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 25. № 4—6. P. 899.
6. Horio I., Imamura R., Mizukami H. // Bull. Ingt. Chem. Res. Kyoto Univ. 1963. V. 41. № 1. P. 17.
7. Климентов А. С., Высоцкая И. Ф., Шаханова Р. К. и др. // Химия древесины. 1983. № 5. С. 87.
8. Дмитриев А. М. Интенсификация сельскохозяйственных процессов ионизирующими излучениями: Автореф. дис... докт. техн. наук. Минск, 1982.
9. Борисевич В. А., Дмитриев А. М. Применение мощных источников гамма-излучения в народном хозяйстве Белоруссии. Минск, 1980.
10. Чепель А. В. Применение ускорителей в радиационной химии. М., 1975.
11. Горбачев В. М. Повышение эффективности использования зернофуража радиационной обработкой: Автореф. дис... канд. техн. наук. Минск, 1987.
12. Ершов Б. Г., Комаров В. Г., Самуйлова С. Д. ВМС. 1985. Б 27. № 6. С. 430.
13. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. Радиационно-термическая деструкция целлюлозы: Тез. докл. Ташкент, 1982. Ч. 3. С. 131.
14. Ершов Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство. М., 1986.
15. Каткевич Р. Г., Каткевич Ю. Ю., Райве Э. Л. // Химия древесины. 1984. № 2. С. 90.
16. Коваленко С. П., Дуксин В. В., Петряев Е. П. и др. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 6. С. 559.
17. Клесов А. А., Синицын А. П., Ковалев Г. В. и др. Там же. 1981. Т. 25. № 6. С. 1495.
18. Pande A. // Text. Recorder. 1964. V. 82. № 977. P.P. 38; 40; 60; 62.
19. Sakurada I., Okada T., Kaji K. // Jap. Atom. Energy Res. Inst. Annu. Repts. 1971. V. 5027. P. 16.
20. Sasaki C., Chajsi K., Okamura S. // Chem. High. Polym. 1964. V. 21. № 234. P. 637.
21. Imamura R., Ueno S., Murakami K. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1972. V. 50. № 1. P. 51.
22. Duchoněk V. // Rad. energ. 1983. V. 29. № 3. P. 98.
23. Петряев Е. П., Горбачев В. М., Дмитриев А. М. Всесоюз. симпозиум по биоконверсии растительного сырья: Тез. докл. Рига, 1982. С. 248.
24. Blonin Florine A., Arthur J. // J. Chem. and Enging. Data. 1960. V. 5. № 4. P. 470.
25. Lück H., Dell F. // Chimia. 1963. V. 17. № 1. P. 1.
26. Christensen P. K., Tolbert B. M. // Norsk skogind. 1965. V. 19. № 1. P. 12.
27. Mures T., Arthur J. C. // J. Polym. Sci. 1969. B. 7. № 6. P. 419.
28. Dziedziela W. M., Rosiak J. // Cellul. Chem. and Technol. 1977. V. 11. № 3. P. 261.
29. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. // Докл. АН СССР. 1984. 274. № 1. С. 102.
30. Ершов Б. Г., Исакова О. В., Матюшкина Е. П., Самуйлова С. Д. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 2. С. 142.
31. Усманов Х. У., Вахидов Н. М. // ВМС. 1980. А 22. № 1. С. 77.
32. Vugne G. A., Arthur J. C. // Text. Res. J. 1970. V. 40. № 6. P. 577.
33. Dziedziela W. M., Kofynska D. // Radiat. Phrs. and Chem. 1984. V. 23. № 6. P. 723.
34. Florin R., Walt L. // V. Polymer. Sci. 1963. A 1. № 4. P. 1163.
35. Макагун В. Н., Потапович А. К., Ермоленко И. Н. // ВМС. 1963. Т. 5. № 3. С. 467.
36. Arthur J. C., Hinojosa O., Tripp V. W. // J. Appl. Polymer. Sci. 1969. V 13. № 7. P. 1497.
37. Клесов А. А. // Итоги науки и техники. Биотехнология. М., 1983. Т. 1. С. 63.

38. Кливментов А. С., Ершов Б. Г., Краев Л. И. и др. // Химия древесины. 1978. № 1. С. 68.
39. Гольдин С. И., Ивко А. А., Бондаренко Н. Т., Маркевич С. В., Шарпатов В. А. // Докл. АН СССР. 1976. 228. № 2. С. 389.
40. Коваленко С. П., Петряев Е. П., Павлов А. В. и др. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 3. С. 376.
41. Peňarovičova U., Zemanovič J., Kosik M., Lübke H. // Drev. vysk. 1985. № 106. P. 9.
42. Ohno Y., Sato T., Shimoda T., Matsumoto K. IUPAC MACRO'83. Bucharest. 5—9 sept. 1983. Abstr. Sec. 6—7. Bucharest. S. A. 71.
43. Кормление высокопродуктивных животных. М., 1983.
44. Петряев Е. П., Кильчицкая С. Л., Павлов А. В. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. наук. 1987. № 4. С. 79.
45. Scherz H. // Stärke. 1971. V. 23. № 8. P. 259.
46. Соседов Н. И., Шаболенко В. П. // Биохимия зерна и хлебопечения. М., 1964. Вып. 7. С. 195.
47. Орешко В. Ф., Коротченко К. А. // Изв. вузов. Пищ. технол. 1960. № 2. С. 17.
48. Berger G., Agnel J. P., Saint-Lebe L. // Stärke. 1973. V. 25. № 6. P. 203.
49. Saint-Lebe L., Berger G., Muchielli A., Cognest B. // Radiat. Preservat. Food. Vienna, 1973. P. 727.
50. Samec M. // Stärke. 1960. V. 12. № 6. P. 165.
51. Samec M. // Ibid. № 4. P. 99.
52. Орешко В. Ф., Горин Л. Ф., Руденко Н. В. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 5. С. 1084.
53. Орешко В. Ф., Горин Л. Ф., Коротченко К. А. и др. // Изв. вузов. Пищ. технол. 1962. № 5. С. 32.
54. Renschl H., Gnillot A. // Ann. techn. agric. 1964. V. 13. № 4. P. 399.
55. Renschl H., Gnillot A. // Stärke. 1966. V. 18. № 3. P. 73.
56. Komiga T., Nara S. // J. Food Sci. and Technol. 1975. V. 22. № 1. P. 24.
57. Adamic K. // Stärke. 1968. V. 20. № 1. P. 3.
58. Samec M., Blinc R., Herak, Adamic J. // Stärke. 1964. V. 16. № 6. P. 181.
59. Сиронси М., Окумура К., Хаякава А. и др. // Секурё кэнкюсё кэнкю хококу. 1964. № 18. С. 209.
60. Michel J. P., Rignonard M., Berger G., Saint-Lebe L. // Stärke. 1977. V. 29. № 8. P. 256.
61. Roffi J., Agnel J. P., Danberte B. i. s. // Stärke. 1981. V. 33. № 6. P. 188.
62. Fields M. L., Ammerman G. R., Desroier N. W. // Food Technol. 1960. V. 14. № 8. P. 407.
63. Deschreider A. R. // Stärke. 1960. V. 12. № 7. P. 197.
64. Kroger K. Ibid. 1966. V. 18. № 10. P. 311.
65. Tanaka Y., Kawashima K., Hayashi T., Umeda K. // Repts. Nat. Food Res. Inst. 1979. № 34. P. 147.
66. Roushdi M., Fahmy A., Abdel Malek G., El-Sheikh Kafr. // Stärke. 1977. V. 29. № 8. P. 260.
67. Глушенок Т. Г., Горбачев В. М., Павлов А. В. и др. // Изв. АН БССР. Сер. с.-х. наук. 1989. № 4. С. 105.
68. Чемм Т. В., Латvietис Я. Я. // Изв. АН Латв. ССР. 1987. № 3. С. 93.
69. Месян В. К. // Вестн. с.-х. науки. 1983. № 10. С. 3.

УДК 547.724

В. В. МАРТИШОНОК, О. А. ГРИНКЕВИЧ,
В. И. БИБА, О. Н. БУБЕЛЬ

СИНТЕЗ γ -АЦЕТИЛ- И γ -АРИЛАКРИЛОИЛ- γ -БУТИРОЛАКТОНОВ

Ряд γ -ацилзамещенных γ -бутиролактонов встречается в природе; они во многом определяют вкус и запах различных плодов и ягод [1, 2].

Диэтилацетали 2-ацетилоксиранов [5] гладко конденсируются с натриевыми производными малонового, ацетоуксусного и цианоуксусного эфиров с образованием после гидролиза ацетальной группировки α -функционально замещенных γ -ацетил- γ -бутиролактонов [3, 4].

В настоящей работе конденсацией ацеталей ацетилоксиранов I—IV с натриймалоновым эфиром получены соответствующие α -этоксикарбонил- γ -бутиролактоны, которые без выделения омылялись щелочью, гидролизывались раствором серной кислоты и декарбоксилировались при 140—150 °С и пониженном давлении в γ -ацетил- γ -бутиролактоны V—VIII (табл. 1):