

ГИДРОЛИЗ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭКОБЕЗОПАСНОСТИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Иванкин^{1✉}, А.Н. Зарубина¹, А.Н. Веревкин¹, М.И. Бабурина²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

²ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», 109316, г. Москва, ул. Талалихина, д. 26

aivankin@mgul.ac.ru

Представлены материалы изучения кинетики гидролиза базовых составляющих природных материалов на примере таких модельных систем, как растительный белок соевого происхождения и растительный углевод крахмал. Приведены данные о потенциальной энзиматической биодеградации синтетического сополимера, применяемого для поверхностной обработки изделий из древесины — сополимера глицерина и фталевого ангидрида. Изложена методология возможной модификации синтеза таких сополимеров вследствие введения в их структуру флукуационных звеньев молочной кислоты, повышающих биоактивность полимерного материала. Выявлен эффект влияния звеньев молочной кислоты в составе синтетического терсополимера на скорость его биодеградации. Определены основные кинетические константы скоростей распада и энергии активации ферментативного гидролиза исследованных объектов в условиях, моделирующих возможную биодеградацию в окружающей среде. Значения констант максимальных скоростей панкреатического биораспада $V_{\max} \cdot 10^2$, составляли от 0,24 мг/мл·мин⁻¹ для синтезированного терсополимера глицерина, фталевого ангидрида и молочной кислоты до уровня 1,43...2,29 мг/мл·мин⁻¹ для белково-полисахаридных субстратов. Показано, что наибольшей скоростью биоразложения характеризуются вещества белковой природы, а синтетический сополимер глицерина и фталевого ангидрида в виде глифталевой смолы обладает значительной устойчивостью к биодеградации. Установлено, что модификация такого сополимера путем введения в его структуру звеньев молочной кислоты позволяет увеличивать способность к биологическому разложению. Подтверждена целесообразность модификации экосвойств синтетических полимеров путем введения в их структуру звеньев молочной кислоты, повышающих способность к биодеградации.

Ключевые слова: растительное сырье, биодеградация, белки, полисахариды, сополимер глицерина, фталевого ангидрида и молочной кислоты, экологическая безопасность

Ссылка для цитирования: Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Веревкин А.Н., Бабурина М.И. Гидролиз компонентов растительной биомассы как универсальный механизм экобезопасности природных и синтетических материалов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2022. Т. 26. № 5. С. 120–127. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-5-120-127

Основными органическими компонентами природной биомассы являются белки, жиры (липиды), углеводы и ДНК. Эти компоненты в составе всех объектов природного происхождения представляют собой биополимеры, существующие в виде сложных биохимических макрокомплексов, которые формируют органы и ткани всех без исключения объектов растительного, животного и микробиологического происхождения [1, 2].

Главную функциональную роль в клетках биомассы растений выполняют белки, «сборка» которых из аминокислот осуществляется в соответствии с генетическим кодом на двухцепочечных молекулах ДНК [3]. Результатом этого постоянного процесса реализации жизненного цикла является молекулярная «сборка» пептидных цепочек, которые в виде белков разнообразного строения и молекулярной массы существуют в органах и тканях живых организмов. Разнозвенность белков и их молекулярная масса

от 2 до более 4000 кДа фактически предопределяют биоразнообразие живой природы.

Количество белков в живых организмах разнится в зависимости от филогенетического вида и составляет, как правило, от 8 до 22 % массы объекта. Этот уровень изменяется в соответствии с влагосодержанием [4–6]. С прекращением существования организма белки деградируют под воздействием ферментов и условий окружающей среды, подвергаясь гидролитическому распаду, до свободных аминокислот и далее по механизму глубокого распада или гниения с образованием газообразных веществ, преимущественно аммиака, углекислого газа, воды и различных летучих соединений азота, водорода, фосфора, углерода и серы [7].

Параллельно с формированием белковых структур в клетках живых организмов происходит биосинтез углеводных компонентов, которые представляют собой биополимеры, состоящие из N-, C- и O-замещенных глюкозных фрагментов [8]. Такие полисахариды с высокой — более 100...2000 кДа, молекулярной массой в тканях

живых организмов образуют с белками высокомолекулярные макрокомплексы. Содержание углеводов, или полисахаридов, в природных материалах может существенно различаться, составляя от 2...18 %, например в животной ткани, до 20...65 % в продуктах растительного происхождения [9–10].

В процессе деградации полисахаридов под воздействием ферментов и условий окружающей среды также, аналогично базовым составляющим живых организмов, белкам, происходит процесс распада, сперва, на мономолекулярные фрагменты — аналоги глюкозы, с последующим распадом на газообразные вещества [11–12].

Экологическое значение данных природных процессов заключается в роли скорости деградации веществ в окружающей среде. Вопрос быстрого исчезновения таких объектов в природных условиях можно рассматривать как понятие экологической безопасности.

Конец XX в. и начало XXI в. можно рассматривать как исторический период интенсивного создания искусственных материалов для нужд человека. Значительное место в этом направлении заняли полимерные материалы. Синтетические полимеры, пластмассы и композиты на их основе ранее в природе не существовали. По физико-механическим и химическим свойствам новые пластики оказались пригодными для широкого использования практически во всех областях материаловедения. Масштабные научно-технические разработки все это время были направлены на создание долговечных материалов с нужным комплексом свойств. Однако крупнотоннажное производство полимеров привело к ситуации, когда огромное их количество необходимо утилизировать, поскольку они сравнительно быстро теряют потребительские свойства и скапливаются в качестве отходов, загрязняя почву и Мировой океан, не подвергаясь заметному гидролитическому распаду [13–15].

Исследования показывают, что на базе «умных» полимерных материалов можно создавать химические полимерные структуры с лабильными звеньями, которые могут выступать в виде флуктуационных точек для повышения скорости распада под воздействием ферментов или закисляющих реагентов. Вводимые в структуру полимера звенья не должны ухудшать физико-механические свойства пластика, но быть достаточно «съедобными» для микрофлоры. Возможным путем такого конструирования полимерных материалов является введение в их структуру, например, звеньев молочной кислоты, которая представляет собой материал пищевого назначения и содержится в живых организмах, участвуя в циклах Кребса [16–18].

Введение в структуру синтетического полимера таких биомаркерных звеньев позволяет рассматривать его как реальный аналог природного материала сравнительно легко подвергающегося биораспаду, т. е. обладающего экологической безопасностью.

Изучение механизма биodeградации искусственных материалов является важным и актуальным направлением «зеленой химии».

Цель работы

Цель работы — сопоставление кинетики механизмов гидролиза природных белково-полисахаридных субстанций растительного происхождения и искусственно созданных синтетических полимерных аналогов с биомаркерными звеньями.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали природные модельные системы: белковую — растительный (соевый) белок по ГОСТ 31388–2009, полисахаридную — крахмал картофельный по ГОСТ Р 53876–2010 и синтетическую полимерную — сополимер (СПЛ) глицерина, фталевого ангидрида и молочной кислоты (соотношение звеньев 2:3:0,5). Для сравнения использовали также СПЛ глицерина и фталевого ангидрида, полученный методом сополиконденсации с соотношением звеньев 2:3 соответственно.

В качестве ферментного препарата, который может обеспечивать биodeградацию, использовали достаточно распространенную в живой природе ферментную систему — водную суспензию измельченной поджелудочной железы свиней (СПЖ). Ферментный комплекс СПЖ активировали инкубированием при 45 °С в течение 2 ч, после чего протеолитическая активность препарата составляла 9000 ПЕ/г [19, 20].

В экспериментах по определению кинетических параметров гидролиза процесс проводили при фермент-субстратном соотношении 1:15 (по белку) с гидромодулем 1:10 при температуре 30...45 °С в течение 7 ч. Отбор пробы в начале процесса осуществляли через 15, 30, 45, 60 мин, а далее через каждый час для определения продуктов распада, в случае белка — содержания азота концевых аминокрупп формольным титрованием [21].

Аминокислотный состав гидролизатов анализировали также на аминокислотном анализаторе LC 3000 фирмы Eppendorf-Biotronic (ФРГ) с использованием автоматической программы Winpeak [21].

Модельный гидролиз полисахарида крахмала осуществляли в условиях аналогично ферментализу соевого белка. Контроль за образованием продуктов распада — свободных моносахаров осуществляли с использованием хроматографи-

ческой системы BioLC с колонкой CarboPac PA20 производства DIONEX (Германия) по условиям работы [22].

Кинетику процесса биодegradации СПЛ осуществляли в условия, аналогичных гидролизу модельной белковой системы. Контроль за распадом СПЛ осуществляли методом кислотно-основного титрования по значению кислотного числа (КЧ).

Расчет энергии активации и кинетических констант выполняли по методологии, описанной в работе [22].

Физико-химические характеристики сырья и материалов определяли по стандартным методикам, изложенным в ГОСТах на соответствующий вид измерений.

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили стандартными методами.

Результаты и обсуждение

Для установления кинетических особенностей ферментативного гидролиза белка была определена зависимость накопления азота аминокрупп от времени при возможных температурах работы природной ферментной системы при 30...45 °С. Контроль процесса осуществляли по высвобождению свободных аминокислот из белка формальным титрованием и определением концентрации аминокислот на аминокислотном анализаторе. Линеаризация кинетических кривых гидролиза по способу, описанному в работе [23], позволила рассчитать максимальные скорости V_{\max} реакции гидролиза субстрата для быстрой стадии реакции гидролиза, а также формальные константы Михаэлиса K_M , которые характеризуют сродство фермента к конкретному субстрату. Энергия активации E_a процесса была вычислена по уравнению Аррениуса [23].

Для описания кинетических закономерностей протекания ферментативного гидролиза была использована модель, предусматривающая наличие «быстрой» и «медленной» стадий процесса. Согласно этой модели [22, 23], реакцию систему следует рассматривать как сумму независимо реагирующих субстратов, скорость распада каждого из которых определяется его концентрацией и кинетическими характеристиками. Предполагается, что в момент времени t скорость гидролиза V_t химических связей, обладающих близкой реакционной способностью, можно определить по уравнению

$$V_t = V_{\max} e^{-kt},$$

где V_{\max} — максимальная скорость биодegradации, г·л⁻¹·с⁻¹;

k — константа эффективности протекания процесса гидролиза химических связей, с⁻¹.

Логарифмирование этой зависимости с учетом того, что скорость гидролиза V_t выражается отношением текущей концентрации расщепленных химических связей к моменту времени t , дает зависимость $\ln V_t = \ln(P/t) = \ln V_{\max} - kt$, где P — концентрация расщепленных связей к моменту времени t , г/л. Размерность этой величины в случае дegradации белка выражается в граммах азота аминокрупп высвобожденных аминокислот в 1 л реакционной смеси. При $t \rightarrow 0$, $(P/t) \rightarrow V_0$, т. е. накопление продуктов гидролитического распада протекает по псевдопервому порядку реакции и V_0 соответствует V_{\max} . Построение графика в координатах $\ln(P/t) = f(t)$ дает возможность методом нулевой экстраполяции на ось ординат определять V_{\max} .

В зависимости от характера субстрата график может представлять ломаную линию из нескольких прямолинейных участков. В настоящей работе для сопоставления кинетики биодegradации белкового, полисахаридного и синтетического полимерного субстратов использовали начальные участки кинетического процесса.

Рассчитанные кинетические характеристики для соевого белка представлены в табл. 1, где также приведены наблюдаемые значения концентраций свободных аминокислот в результате ферментативного расщепления белка, которые наглядно характеризуют фактическую эффективность процесса биораспада.

Из табл. 1 видно, что наиболее высокая степень конверсии белка была достигнута при температуре 40 °С. Эффективное время быстрого этапа гидролиза составляло более 2 ч. Повышение температуры выше 40 °С приводило к некоторому снижению выхода свободного азота аминокрупп, что, скорее всего, связано с температурной инактивацией ферментного комплекса. Такой эффект полностью соответствует поведению ферментных систем в живой природе, когда высокие температуры, например в регионах с жарким климатом, процессы гидролитического распада не ускоряют, а органические ткани проявляют способность мумифицироваться.

Следует отметить, что использованная кинетическая модель процесса ферментализации позволяет удовлетворительно описать закономерности распада белковых составляющих под воздействием ферментов в природе.

В табл. 2 представлены кинетические характеристики ферментализации полисахарида крахмала в присутствии панкреатического фермента, установленные в условиях, аналогичных кинетике распада белкового субстрата, а также количество свободных производных глюкозы, которые образуются в результате биораспада углеводного субстрата.

Т а б л и ц а 1

**Кинетические характеристики гидролиза модельного соевого белка
ферментным комплексом поджелудочной железы ($n = 5$)**
Hydrolysis kinetic characteristics of model soy protein by pancreatic enzyme complex ($n = 5$)

Кинетическая характеристика	Температура, °С («быстрая» стадия)			
	30	35	40	45
$V_{\max} \cdot 10^2$, мгNH ₂ /мл·мин ⁻¹	1,44 ± 0,10	1,59 ± 0,17	2,36 ± 0,18	2,29 ± 0,12
$K_M \cdot 10^2$, мгNH ₂ /мл	1,26 ± 0,11	1,33 ± 0,10	1,41 ± 0,12	1,39 ± 0,11
Свободные аминокислоты, % к массе белка	1,8	3,6	5,1	6,2
E_a , кДж/моль	27,64 ± 0,72			
<i>Примечание.</i> V_{\max} — максимальная скорость биодеградации белка; K_M — константа Михаэлиса; E_a — энергия активации.				

Т а б л и ц а 2

**Кинетические характеристики панкреатического гидролиза
растительного субстрата крахмала ($n = 3$)**
Pancreatic hydrolysis kinetic characteristics of vegetable starch substrate ($n = 3$)

Кинетическая характеристика	Температура, °С («быстрая» стадия)			
	30	35	40	45
$V_{\max} \cdot 10^2$, мг/мл·мин ⁻¹	1,11 ± 0,10	1,18 ± 0,12	1,39 ± 0,14	1,43 ± 0,12
$K_M \cdot 10^2$, мг/мл	0,87 ± 0,08	1,03 ± 0,10	1,22 ± 0,13	1,24 ± 0,09
Свободная глюкоза, % к массе субстрата	0,5	1,3	1,45	2,7
E_a , кДж/моль	28,3 ± 0,8			

Т а б л и ц а 3

**Кинетика биодеградации терсополимера глицерина, фталевого ангидрида
и молочной кислоты под воздействием панкреатической ферментной системы ($n = 3$)**

**Biodegradation kinetics of the ter-copolymer of glycerol, phthalic anhydride
and lactic acid under the influence of the pancreatic enzyme system ($n = 3$)**

Кинетическая характеристика	Температура, °С («быстрая» стадия)			
	30	35	40	45
$V_{\max} \cdot 10^2$, мг/мл·мин ⁻¹	0,42 ± 0,12	0,39 ± 0,15	0,57 ± 0,14	0,88 ± 0,24
$K_M \cdot 10^2$, мг/мл	0,24 ± 0,08	0,26 ± 0,11	0,39 ± 0,13	0,57 ± 0,17
КЧ, мгКОН/г	80	113	156	190
E_a , кДж/моль	34,2 ± 2,5			

Панкреатический ферментный комплекс СПЖ — достаточно активная полиферментная система, обладающая гидролазной, протеазной, липазной, амилазной и другими видами специфической биохимической активности, что послужило основанием ее использования. Кроме того, эта универсальная ферментная система способна расщеплять широкий спектр субстратов, которые поступают с пищей в пищеварительной системе млекопитающих.

Из табл. 2 видно, что ферментный комплекс СПЖ оказался активен по отношению к крахмальному субстрату, однако значения скоростей ферментативного расщепления данного модельного углевода оказались меньше, чем аналогичные значения для белкового субстрата. Энергия активации гидролитического распада углевода оказалась немного выше, чем E_a для белка.

Сопоставление ферментализации белка и полисахарида показало, что использованный панкреатический ферментный препарат обладает достаточно высокой активностью по отношению к белково-полисахаридным субстратам, поэтому было принято решение оценить действие ферментного комплекса СПЖ на синтетический СПЛ.

Синтетический СПЛ глицерина и фталевого ангидрида имеет в структуре соответствующие звенья: $-(OOC-C_6H_4-COO)_x-(CH_2-CH(OH)-CH_2)_y-$, которые, по-видимому, практически не способны к воздействию со стороны природных протеаз или гидралаз. Введение в состав СПЛ молочной кислоты видоизменяет его химическую структуру, в которой появляются флукуационные звенья и она может иметь вид $-(OOC-C_6H_4-COO)_x-(CH(CH_3)-COO)_z-(CH_2-CH(OH)-CH_2)_y-$. Такая усложненная химическая структура СПЛ способна

к воздействию на нее ферментного комплекса СПЖ. Активность комплекса СПЖ по отношению к полученному синтетическому субстрату была меньше, чем активность по отношению к белково-полисахаридным субстратам, но тем не менее она все-таки проявлялась.

Значения констант скорости ферментативного расщепления терсополимера, приведенные в табл. 3, показывают, что такой синтетический субстрат может расщепляться природными ферментами со значимыми скоростями процесса биохимического разложения.

Использование в качестве модельного субстрата двойного СПЛ — фталевого ангидрида и глицерина — показало низкую скорость его деградационного ферментализа. Оценить их значение не представилось возможным, что указывает на целесообразность формирования биоактивных звеньев молочной кислоты в составе синтетического СПЛ.

Таким образом, сопоставление кинетических механизмов распада синтетического полимера на основе глицерина и фталевого ангидрида с включенными звеньями молочной кислоты в модельных условиях показали, что введение в состав СПЛ флуктуационных звеньев, способствует возможности ферментативного распада данного СПЛ со скоростью, сопоставимой со скоростью распада природных материалов, в качестве которых использовали соевый белок и крахмал. В аналогичных условиях ферментативный распад СПЛ фталевого ангидрида и глицерина, основы традиционно используемых глифталевых смол, не проявлял заметной реакционной способности под воздействием достаточно активной панкреатической ферментной системы.

Данные результаты позволяют прогнозировать благоприятную возможность ускоренного разложения аналогичных синтетических полимеров с активными звеньями молочной кислоты в случае их попадания в виде отходов в окружающую среду.

Выводы

Полимерный материал на основе СПЛ глицерина, фталевого ангидрида и молочной кислоты можно рассматривать как относительно безопасный с точки зрения возможности быстрой деградации в окружающей среде. Представленный материал целесообразно рассматривать как подход к разработке эффективной методологии получения экологически безопасных биопластиков.

Список литературы

[1] Turnbull D., Hemsley P.A. Fats and function: protein lipid modifications in plant cell signaling // *Current Opinion in Plant Biology*, 2017, v. 40, no. 12, pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2017.07.007>

- [2] Qin P., Wang T., Luo Y. A review on plant-based proteins from soybean // *J. of Agriculture and Food Research*, 2022, v. 7, no. 3, p. 100265. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100265>
- [3] Stephanopoulos N. Hybrid nanostructures from the self-assembly of proteins and DNA // *Chemistry*, 2020, v. 6, no. 2, pp. 364–405. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.01.012>
- [4] Lowder M.A., Appelbaum J.S., Hobert E.M., Schepartz A. Visualizing protein partnerships in living cells and organisms // *Current Opinion in Chemical Biology*, 2011, v. 15, no. 6, pp. 781–788. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2011.10.024>
- [5] Hansen L.D., Tolley H.D., Woodfield B.F. Transformation of matter in living organisms during growth and evolution // *Biophysical Chemistry*, 2021, v. 271, no. 4, p. 106550. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106550>
- [6] Jain M., Amera G.M., Muthukumaran J., Singh A.K. Insights into biological role of plant defense proteins: A review // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2022, v. 40, no. 3, p. 102293. <https://doi.org/10.1016/j.cbab.2022.102293>
- [7] Suryadi H., Judono J.J., Putri M.R., Ecclesia A.D., Ulhaq J.M., Agustina D.N., TriyaniSumiati T. Biodelignification of lignocellulose using ligninolytic enzymes from white-rot fungi // *Heliyon*, 2022, v. 8, no. 2, e08865. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08865>
- [8] Ralton J.E., Sernee M.F., McConville M.J. Evolution and function of carbohydrate reserve biosynthesis in parasitic protists // *Trends in Parasitology*, 2021, v. 37, no. 11, pp. 988–1001. <https://doi.org/10.1016/j.pt.2021.06.005>
- [9] Nkansah M.A., Agyei A.E., Opoku F. Mineral and proximate composition of the meat and shell of three snail species // *Heliyon*, 2021, v. 7, no.10, e08149. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08149>
- [10] Pressman E., Schaffer F.A., Compton D., Zamski E. Carbohydrate content of young asparagus plants as affected by temperature regimes // *J. of Plant Physiology*, 1994, v. 143, no. 6, pp. 621–624. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81148-X](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81148-X)
- [11] Scanes C.G. Carbohydrate metabolism // *Sturkie's Avian Physiology (Seventh Edition)*. NY: Academic Press, 2022, pp. 613–645. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819770-7.00005-0>
- [12] Paine J.B., Pithawalla Y.B., Nawora J.D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. The pyrolysis of D-glucose: The origin of the light gases from the D-glucose molecule // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, v. 138, no. 3, pp. 70–93. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.010>
- [13] Sridharanab S., Kumarb M., Sahaac M., Kirkhamd M.B., Singhab L., Bolane N.S. The polymers and their additives in particulate plastics: What makes them hazardous to the fauna? // *Science of the Total Environment*, 2022, v. 824, no. 6, p. 153828. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153828>
- [14] Yang H., Dong H., Huang Y., Chena G., Wang J. Interactions of microplastics and main pollutants and environmental behavior in soils // *Science of the Total Environment*, 2022, v. 821, no. 5, p. 153511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153511>
- [15] Nagar S., Antony R., Thamban M. Extracellular polymeric substances in Antarctic environments: A review of their ecological roles and impact on glacier biogeochemical cycles // *Polar Science*, 2021, v. 30, no. 12, p. 100686. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2021.100686>
- [16] Chena C., Yuen D., Nga W., Weil T. Polymer bioconjugates: Modern design concepts toward precision hybrid materials // *Progress in Polymer Science*, 2020, v. 105, no. 101241. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101241

- [17] Fan Y.V., Jiang P., Tan R.R., Aviso K.B. Forecasting plastic waste generation and interventions for environmental hazard mitigation // *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 424, no. 2 A, p. 127330.
DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127330
- [18] Lia R., Zhang B., Wang Y., Zhao Y., Li F. Leaching potential of stabilized fly ash from the incineration of municipal solid waste with a new polymer // *J. of Environmental Management*, 2019, v. 232, no. 2, pp. 286–294.
DOI: doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.036
- [19] Neklyudov A.D., Ivankin A.N., Baburina M.I. Production and properties of pancreatin immobilized on carboxymethylcellulose // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1998, v. 34, no. 1, pp. 57–62.
- [20] Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д., Прошина О.П. Особенности коллагена в мясном сырье // *Мясная индустрия*, 2009. № 1. С. 59–63.
- [21] Иванкин А.Н., Олиференко Г.Л., Куликовский А.В. Аналитическая химия. М.: Кнорус, 2021. 300 с.
- [22] Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Жилин Ю.Н., Прошина О.П., Зарубина А.Н., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В., Бабурина М.И. Кинетика кислотной трансформации природных полисахаридов древесной биомассы в моносахара для получения кормовых добавок и микробиологических сред // *Лесной вестник / Forestry Bulletin*, 2017. Т. 21. № 6. С. 61–67.
DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-61-67
- [23] Neklyudov A.D., Berdutina A.V., Ivankin A.N., Karpo B.S., Osoka A.V. Determination of the kinetic constants of hydrolysis of keratin-containing raw materials // *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1999, v. 35, no. 1, pp. 45–49.

Сведения об авторах

Иванкин Андрей Николаевич  — д-р хим. наук, профессор кафедры химии и химических технологий лесного комплекса МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

Зарубина Анжелла Николаевна — канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой химии и химических технологий лесного комплекса МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zarubina@mgul.ac.ru

Веревкин Алексей Николаевич — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химических технологий лесного комплекса МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), verevkin@mgul.ac.ru

Бабурина Марина Ивановна — канд. биол. наук, доцент, вед. науч. сотр. отдела научно-прикладных и технологических разработок ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», baburina2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022.

Одобрено после рецензирования 11.07.2022.

Принята к публикации 15.08.2022.

PLANT BIOMASS COMPONENTS HYDROLYSIS AS UNIVERSAL MECHANISM FOR ECO SAFETY OF NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALS

A.N. Ivankin¹✉, A.N. Zarubina¹, A.N. Verevkin¹, M.I. Baburina²

¹BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institut'skaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

²V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 26, Talalikhina st., 109316, Moscow, Russia

aivankin@mgul.ac.ru

Hydrolysis of protein-polysaccharide components of plant materials under basic environmental conditions is the main mechanism of biochemical degradation of biomass in nature. Most modern synthetic polymeric materials do not have the ability to rapidly degrade in the environment after the end of their useful life. The aim of the work was to compare the kinetics of hydrolysis of protein-polysaccharide substances of plant origin and artificially created synthetic polymeric materials with biomarker units. The article studies the kinetics of hydrolysis of the basic constituents of natural materials on the example of model systems — vegetable protein of soy origin and vegetable carbohydrate — starch in comparison with the possible enzymatic biodegradation of a synthetic copolymer used for surface treatment of wood products — a copolymer of glycerol and phthalic anhydride. A methodology for the possible modification of the synthesis of such copolymers by introducing lactic acid fluctuation units into their structure, which increase the bioactivity of the polymer material, is described. The effect of lactic acid units in the composition of synthetic tercopolymer on the rate of its biodegradation has been revealed. The main kinetic constants of the decay rates and activation energies of the enzymatic hydrolysis of the studied objects were determined under conditions simulating their possible biodegradation in the environment. The values of the constants of the maximum rates of pancreatic biodegradation $V_{max} \cdot 10^2$, ranged from 0,24 mg/ml·min⁻¹ for the synthesized tercopolymer of glycerol, phthalic anhydride and lactic acid compared with similar values at the level of 1,43...2,29 mg /ml·min⁻¹ for protein-polysaccharide substrates. It is shown that substances of a protein nature have the highest rate of biodegradation, and a synthetic copolymer of glycerol and phthalic anhydride in the form of glyphthalic resin has a significant resistance to biodegradation. Modification of such a copolymer by introducing lactic acid units into its structure makes it possible to increase its biodegradability. The expediency of modifying the eco-properties of synthetic polymers by introducing lactic acid units into their structure, which increase the biodegradability, has been confirmed.

Keywords: vegetable raw materials, biodegradation, proteins, polysaccharides, copolymer of glycerol, phthalic anhydride and lactic acid, environmental safety

Suggested citation: Ivankin A.N., Zarubina A.N., Verevkin A.N., Baburina M.I. *Gidroliz komponentov rastitel'noy biomassy kak universal'nyy mekhanizm ekobezopasnosti prirodnykh i sinteticheskikh materialov* [Plant biomass components hydrolysis as universal mechanism for eco safety of natural and synthetic materials]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 5, pp. 120–127. DOI: 10.18698/2542-1468-2022-5-120-127

References

- [1] Turnbull D., Hemsley P.A. Fats and function: protein lipid modifications in plant cell signaling. *Current Opinion in Plant Biology*, 2017, v. 40, no. 12, pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2017.07.007>
- [2] Qin P., Wang T., Luo Y. A review on plant-based proteins from soybean. *J. of Agriculture and Food Research*, 2022, v. 7, no. 3, p. 100265. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100265>
- [3] Stephanopoulos N. Hybrid nanostructures from the self-assembly of proteins and DNA. *Chem.*, 2020, v. 6, no. 2, pp. 364–405. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.01.012>
- [4] Lowder M.A., Appelbaum J.S., Hobert E.M., Schepartz A. Visualizing protein partnerships in living cells and organisms. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2011, v. 15, no. 6, pp. 781–788. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2011.10.024>
- [5] Hansen L.D., Tolley H.D., Woodfield B.F. Transformation of matter in living organisms during growth and evolution. *Biophysical Chemistry*, 2021, v. 271, no. 4, p. 106550. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2021.106550>
- [6] Jain M., Amera G.M., Muthukumaran J., Singh A.K. Insights into biological role of plant defense proteins: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2022, v. 40, no. 3, p. 102293. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102293>
- [7] Suryadi H., Judono J.J., Putri M.R., Ecclesia A.D., Ulhaq J.M., Agustina D.N., TriyaniSumiati T. Biodelignification of ligno-cellulose using ligninolytic enzymes from white-rot fungi. *Heliyon*, 2022, v. 8, no. 2, e08865. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08865>
- [8] Ralton J.E., Sernee M.F., McConville M.J. Evolution and function of carbohydrate reserve biosynthesis in parasitic protists. *Trends in Parasitology*, 2021, v. 37, no. 11, pp. 988–1001. <https://doi.org/10.1016/j.pt.2021.06.005>
- [9] Nkansah M.A., Agyei A.E., Opoku F. Mineral and proximate composition of the meat and shell of three snail species. *Heliyon*, 2021, v. 7, no.10, e08149. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08149>
- [10] Pressman E., Schaffer F.A., Compton D., Zamski E. Carbohydrate content of young asparagus plants as affected by temperature regimes. *J. of Plant Physiology*, 1994, v. 143, no. 6, pp. 621–624. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81148-X](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81148-X)
- [11] Scanes C.G. Carbohydrate metabolism. *Sturkie's Avian Physiology (Seventh Edition)*. NY: Academic Press, 2022, pp. 613–645. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819770-7.00005-0>
- [12] Paine J.B., Pithawalla Y.B., Nawora J.D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling. The pyrolysis of D-glucose: The origin of the light gases from the D-glucose molecule. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, v. 138, no. 3, pp. 70–93. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.010>

- [13] Sridharanab S., Kumarb M., Sahaac M., Kirkhamd M.B., Singhab L., Bolane N.S. The polymers and their additives in particulate plastics: What makes them hazardous to the fauna? *Science of the Total Environment*, 2022, v. 824, no. 6, p. 153828. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153828>
- [14] Yang H., Dong H., Huang Y., Chena G., Wang J. Interactions of microplastics and main pollutants and environmental behavior in soils. *Science of the Total Environment*, 2022, v. 821, no.5, p. 153511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153511>
- [15] Nagar S., Antony R., Thamban M. Extracellular polymeric substances in Antarctic environments: A review of their ecological roles and impact on glacier biogeochemical cycles. *Polar Science*, 2021, v. 30, no. 12, p. 100686. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2021.100686>
- [16] Chena C., Yuen D., Nga W., Weil T. Polymer bioconjugates: Modern design concepts toward precision hybrid materials. *Progress in Polymer Science*, 2020, v. 105, no. 101241. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101241
- [17] Fan Y.V., Jiang P., Tan R.R., Aviso K.B. Forecasting plastic waste generation and interventions for environmental hazard mitigation. *J. of Hazardous Materials*, 2022, v. 424, no. 2 A, p. 127330. DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127330
- [18] Lia R., Zhang B., Wang Y., Zhao Y., Li F. Leaching potential of stabilized fly ash from the incineration of municipal solid waste with a new polymer. *J. of Environmental Management*, 2019, v. 232, no. 2, pp. 286–294. DOI: doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.036
- [19] Neklyudov A.D., Ivankin A.N., Baburina M.I. Production and properties of pancreatin immobilized on carboxymethylcellulose. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1998, v. 34, no. 1, pp. 57–62.
- [20] Ivankin A.N., Neklyudov A.D., Proshina O.P. *Osobennosti kollagena v myasnom syr'e* [Features of collagen in raw meat]. *Myasnaya industriya* [Meat industry], 2009, no. 1, pp. 59–63.
- [21] Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskiy A.V. *Analiticheskaya khimiya* [Analytical chemistry]. Moscow: Knorus, 2021, 300 p.
- [22] Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Zhilin Yu.N., Proshina O.P., Zarubina A.N., Vostrikova N.L., Kulikovskiy A.V., Baburina M.I. *Kinetika kislotoy transformatsii prirodnykh polisakharidov drevesnoy biomassy v monosakhara dlya polucheniya kormovykh dobavok i mikrobiologicheskikh sred* [Kinetics of acid transformation of natural polysaccharides of wood biomass to mono sugar for obtaining feed additives and microbiological media]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 61–67. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-6-61-67
- [23] Neklyudov A.D., Berdutina A.V., Ivankin A.N., Karpo B.S., Osoka A.V. Determination of the kinetic constants of hydrolysis of keratin-containing raw materials. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 1999, v. 35, no. 1, pp. 45–49.

Authors' information

Ivankin Andrey Nikolayevich✉ — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

Zarubina Angella Nikolaevna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of BMSTU (Mytishchi branch), zarubina@mgul.ac.ru

Verevkin Aleksey Nikolaevich — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of BMSTU (Mytishchi branch), verevkin@mgul.ac.ru

Baburina Marina Ivanovna — Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor, Leading Researcher of the Department of scientific, applied and technological developments of the V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, baburina2005@yandex.ru

Received 15.03.2022.

Approved after review 11.07.2022.

Accepted for publication 15.08.2022.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article
The authors declare that there is no conflict of interest