

УДК 663.8-988

И.В. Нога¹, В.М. Шаталов¹, В.А. Сукманов²

КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ БИМОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

¹Донецкий национальный университет им. Т.Г. Шевченко
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина
biophys@bio.donbass.com

²Донецкий государственный университет экономики и торговли
им. М. Туган-Барановского
ул. Щорса, 31, г. Донецк, 83050, Украина

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2003 года

Деградация биомолекул под действием температуры (до 60°C) и высокого давления (до 600 МПа) рассматривается как одноступенчатая химическая реакция, скорость которой определяется по формуле Аррениуса. Показано, что действие факторов давления, температуры и времени обработки может существенно различаться в зависимости от величины изменения удельного объема. Обсуждаются причины различия результатов воздействия на объекты разных размеров.

Введение

В последние годы растет интерес к использованию высоких давлений в различных биотехнологических процессах. Все большую актуальность приобретает проблема стерилизации продуктов питания сверхвысоким давлением, что обусловлено экологической чистотой и малой энергоемкостью данного метода [1,2], а также активным внедрением этой новой технологии в производство [3]. Для обработки продуктов используются давления в диапазоне 100–800 МПа. Считается, что такие давления слабо влияют на ковалентные связи [4] и, следовательно, обрабатываемые продукты при температуре, близкой к комнатной, не испытывают заметных химических превращений, обусловленных собственно давлением. Сопутствующий нагрев среды ускоряет инактивацию микробов и ферментов, поэтому химические изменения в пище обычно связываются с совместным действием температуры и времени воздействия при выбранном давлении. Работа, производимая при сжатии, вызывает адиабатический нагрев продукта примерно на 3°C на каждые 100 МПа [3] (величина нагрева зависит от состава продукта). При таком нагреве температура растет однородно по всему объему, тогда как дальней-

шее охлаждение нарушает эту однородность. Выдержать и проконтролировать изотермические условия обработки довольно трудно. Было замечено [5], что сжатие продукта может приводить к изменению его кислотности рН, причем направление сдвига рН зависит от вида продукта. Изменение рН так же, как и возможный сдвиг активности воды под давлением, весьма существенно влияют на жизнеспособность микроорганизмов [6–8].

Давления в несколько сотен мегапаскалей должны стимулировать в биосистеме реакции, протекающие с уменьшением ее объема [9,10]. Реакция белковых молекул на давление обычно связывается с особенностями гидрофобного взаимодействия [11,12], тогда как инактивация ферментов объясняется конформационными изменениями в их молекулярной структуре [13]. В литературе достаточно широко обсуждаются проблемы, связанные с нарушением функционирования белков, изменением проницаемости мембран и т.п. В нашей работе мы затрагиваем лишь самые общие термодинамические и квантовохимические стороны данного явления, присущие любым молекулам в составе любой биосистемы. Наша цель – построить некую интерполяционную схему, позволяющую делать выводы о взаимосвязи внешних параметров воздействия – давления P , температуры T и времени выдержки t .

Общепринятая точка зрения на механизмы смещения направлений либо скоростей реакций под действием давления [14] основывается на принципе Ле-Шателье – состояние системы изменяется в направлении, уменьшающем внешнее воздействие. Поскольку даже «несжимаемая» вода при давлении 400 МПа уменьшается в объеме на 10–15%, а при 1500 МПа – на 30% [15], можно предположить, что в таких условиях активизируются реакции, которые протекают с уменьшением объема. Следовательно, плотность и молекулярный вес компонентов-участников реакции определяют смещение выхода химической реакции под действием высокого давления. Развивая эти представления, можно объяснить, например, процесс увеличения электропроводности, а значит, и экранирующих свойств воды, что приводит к уменьшению активационного барьера реакции с ростом давления. Многие биохимические последствия воздействия высокого давления на биологические объекты (коагуляция белков, изменение проницаемости клеточных мембран и др.) можно объяснить образованием значительного числа ионов воды (H^+ , OH^-), создающих частично упорядоченное окружение биомолекул. Такое же объяснение можно дать эффекту увеличения диссоциации, например, уксусной кислоты (степень диссоциации при 300 МПа возрастает в 3 раза), гидроксида аммония (при 100 МПа – в 500 раз) и др. [16].

Принято считать, что сжатие инактивирует микробы путем изменения белков, ответственных за воспроизводство, целостность и метаболизм. Высокое давление не может разрушить ковалентные связи, но способно модифицировать водородные и ионные связи, отвечающие за сохранение белков в их биологически активной форме. Именно особенностям денатурации белков приписывают обычно большой разброс в сопротивляемости высокому

давлению различных биологических структур [17]. Давно подмечена устойчивая параллель между действием тепла и давления на активацию и инактивацию белков, что обусловлено одной и той же природой данных факторов – давления как усредненной скорости передачи импульса колеблющихся молекул и температуры как средней кинетической энергии этих колебаний [18]. Протеиновая инактивация в таких случаях может быть обратимой и необратимой. С теоретической точки зрения подобные процессы, происходящие под влиянием температуры и давления, рассмотрены в работе [19], где предложена активационно-инактивационная модель поведения протеинов в указанных условиях, включающая элементы теории абсолютных скоростей реакций [20]. Эта теория основана на образовании нестабильных промежуточных комплексов, которые разлагаются со скоростью, величина которой зависит от температуры системы. Следовательно, скорости энзимокатализируемой реакции, а также необратимой денатурации протеинов будут контролироваться скоростью образования активированных комплексов, которая является функцией изменения свободной энергии Гиббса на пути от нормального к активированному состоянию [20].

Какова же при этом роль давления? Чтобы объяснить имеющийся разброс экспериментальных данных по воздействию давления на биосистемы, приходится вводить множество предположений о различной подверженности давлению различных белков. Теория сталкивается со значительными трудностями при интерпретации эксперимента, поэтому считается [21], что процесс денатурации белков под давлением намного более тонок, чем тепловая денатурация, и что предсказание влияния давления при повышенных температурах требует дальнейших исследований.

Таким образом, биофизика процессов, приводящих к инактивации микроорганизмов и изменению свойств продуктов под высоким давлением, во многом не ясна. Оптимальные параметры P , T и t приходится подбирать эмпирически, что требует немалых затрат ресурсов и времени [22]. При этом основной задачей, которую необходимо решать, является обеспечение стерильности обработанного продукта при условии сохранения его пищевкусовых качеств (в частности, максимального количества витамина С). Немаловажное значение имеет также экономическая сторона процесса – затраты энергии и времени на обработку.

В работе [23] исследовалось совместное воздействие факторов P , T и t на концентрацию витамина С и некоторых микроорганизмов на примере обработки вишневого сока и сиропа. Как оказалось, экспериментальные точки неплохо интерполируются в рамках кинетической модели, если только предположить, что активационный барьер зависит от давления. Более того, из этой модели вытекает общая природа изменений, стимулируемых давлением в исследуемых объектах, а также общность процессов, происходящих при тепловой стерилизации и при обработке продуктов высоким давлением. В настоящей работе анализируются и обсуждаются: возможности описания результатов воз-

действия высокого давления и температуры в рамках кинетической модели, использование последней для оптимизации процесса обработки продуктов, а также отдельные следствия из этой модели, которые можно использовать при моделировании механизма воздействия давления на молекулярном уровне.

Кинетика деградации

Рассмотрим, как действует давление на отдельные макромолекулы. Взвешенные частички и растворенные компоненты продукта, микроорганизмы и макромолекулы находятся в водной среде. Вода передает давление на находящиеся в ней различного рода биологические объекты. Биомолекулы могут состоять из сотен или даже тысяч атомов, поэтому по отношению к молекулам воды их можно считать макрообразованиями. Здесь уместна аналогия с плавающими в воздухе пылинками. В теории газопылевых кристаллов [24] рассматриваются силы притяжения, связанные с «затенением» пылинок друг другом. Проявление таких сдавливающих сил возникает тогда, когда расстояние между пылинками меньше длины свободного пробега передающих давление молекул, что не позволяет давлению выровняться в зазоре между пылинками. Применительно к нашему случаю можно заключить, что внешнее давление передается на отдельные макромолекулы через соударения с молекулами воды, что обуславливает появление эффективной сжимающей силы между отдельными составляющими частями макромолекулы. Таким образом, действие внешнего давления на молекулу можно имитировать путем добавления линейного слагаемого к ее адиабатическому потенциалу [18].

В работе [18] было показано, что влияние гидростатического сжатия на химическую связь способно изменять пространственную структуру и степень конформации молекул. Результаты обработки продуктов питания высоким давлением отличаются от результатов термической стерилизации, поскольку давление, в отличие от температуры, не разрывает связи между атомами, а вносит искажения в пространственную структуру молекул, нарушая жесткую взаимную ориентацию связей между атомами в молекуле. Такие нарушения затрагивают прежде всего легкие терминальные группы атомов, каковыми чаще всего являются атом водорода или группа ОН.

Будем рассматривать деградацию макромолекул под действием повышенной температуры и давления как одноступенчатую химическую реакцию. При этом в системе поддерживается определенная температура и давление, а внешние потоки вещества отсутствуют. Изменение концентрации в зависимости от времени $C(t)$ описывается уравнением распада:

$$\frac{dC}{dt} = -kC, \quad (1)$$

где k – константа скорости химической реакции. В случае, когда внешние параметры обработки продукта не зависят от времени, решение уравнения (1) имеет вид

$$C(t) = C(0) \exp(-kt) . \quad (2)$$

При выводе этого уравнения предполагается, что реакция протекает достаточно медленно и термическое равновесие между реагентами и переходным состоянием все время сохраняется на уровне энергетического барьера. Поскольку уравнение (2) получено из термодинамики, оно описывает только средние характеристики системы, а не индивидуальные молекулярные изменения. В нашем случае поддерживаемые в системе температура и давление являются заданными медленно меняющимися функциями времени, что обеспечивает применимость кинетического уравнения (1) и формулы Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{U + P\Delta V}{k_B T}\right), \quad (3)$$

здесь k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; U – активационный барьер между реагентами и продуктом; A – фактор, имеющий смысл частоты попыток перескочить барьер, разделяющий исходный и распавшийся продукты; ΔV – изменение удельного объема. Заметим, что при разрыве однопольных связей $|\Delta V|$ всегда больше для молекул с большим числом связей и, следовательно, с большей массой.

Обычно [25,26] константу A приближенно оценивают как

$$A = \frac{k_B T}{\hbar} s, \quad (4)$$

где \hbar – постоянная Планка; s -фактор можно определить из статистической механики, он принимает значения от 1 (атом-атомные реакции) до 10^{-5} (две нелинейные молекулы) [25]. При физиологической температуре $T = 310$ К величина отношения $k_B T / \hbar \approx 6.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Сравнение скоростей реакции при разных температурах позволяет оценить величину активационного барьера при нормальном давлении [20].

Предэкспоненциальный множитель A в (3) по физическому смыслу представляет собой частоту попыток перескочить активационный барьер. Это произведение частоты соответствующих молекулярных колебаний на число каналов, по которым может происходить распад молекулы, т.е. на число связей между атомами, участвующими в конформационных преобразованиях, стимулируемых высоким давлением. Можно считать, что последняя величина приближенно пропорциональна массе молекулы. Частота колебаний ν в гармоническом приближении связана с энергией колебаний E_{os} соотношением: $E_{os} = \hbar \nu (n + 1/2)$, где n – число квантов колебаний. Среднее значение энергии, приходящейся на одно колебание, определяется температурой $\langle E_{os} \rangle = 1/2 kT$. Отсюда следует приближенная формула (4), в которой множитель s представляет собой отношение числа реагирующих связей на одну молекулу к числу квантов колебаний. Таким образом, температурная зависимость величины A в (4) является следствием сделанных приближений, и вместо того, чтобы использовать формулу (4), определим A как произведе-

ние числа каналов распада на характерную частоту $A = N_c \nu$. В конечном итоге решение (2) зависит от общего числа попыток перескочить барьер At .

В первом приближении можно не учитывать изменение собственных частот ν под давлением, поскольку определяющая частоту кривизна потенциальной кривой вблизи равновесия практически не зависит от давления [18]. В этой схеме внешнее давление P влияет на химическую реакцию через слагаемое $P\Delta V$ в термодинамическом потенциале в (3), а также через возможное изменение активационного барьера $U = U(P)$. Это изменение под давлением может происходить в результате роста плотности и соответствующего увеличения диэлектрической проницаемости растворителя. Однако с учетом того, что плотность жидкости меняется незначительно, можно ожидать, что индуцированное давлением изменение активационного барьера мало и линейно по P . Следовательно, оно эффективным образом учитывается слагаемым $P\Delta V$.

Анализ возможностей модели

Предположим, что величина концентрации зависит от времени t согласно (2), а также от температуры T и давления P по формуле (3). Построим выборочно эти зависимости, используя оцененные в [23] значения параметров $\Delta V = -0.0002$ eV/MPa – для мезофильно-анаэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (МАФAM) и $\Delta V = -0.00002$ eV/MPa – для витамина С (рис. 1). При этом в обоих случаях $A = 3.88 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$, $U = 1$ eV.

Как видно из рис. 1,а, увеличение времени обработки сдвигает порог полной стерилизации микроорганизмов в сторону меньших давлений. При этом концентрация витамина С равномерно понижается с ростом выдержки при всех давлениях. Увеличение температуры обработки (рис. 1,б) также сдвигает порог полной стерилизации МАФAM в сторону меньших давлений, в то время как концентрация витамина С с ростом температуры падает ускоренно при всех давлениях. Повышение давления обработки (рис. 1,в) существенно уменьшает время достижения полной стерилизации, тогда как для витамина С наблюдается лишь незначительное ускорение экспоненциального спада концентрации.

Рис. 1,г демонстрирует влияние температуры обработки при постоянном давлении на динамику деградации биомолекул. Увеличение температуры одинаковым образом воздействует на концентрацию микроорганизмов и витамина С, существенно уменьшая время достижения полной стерилизации и ускоряя деградацию витамина С. В случае микроорганизмов эффект повышения температуры аналогичен эффекту от увеличения давления. Для витамина С, напротив, эффект от повышения температуры намного превосходит эффект от роста давления, другими словами, увеличение температуры обработки кардинально влияет на спад концентрации витамина С.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что на микроорганизмы воздействие температуры и давления аналогично, в то время как на витамин С температура влияет более пагубно, чем давление.

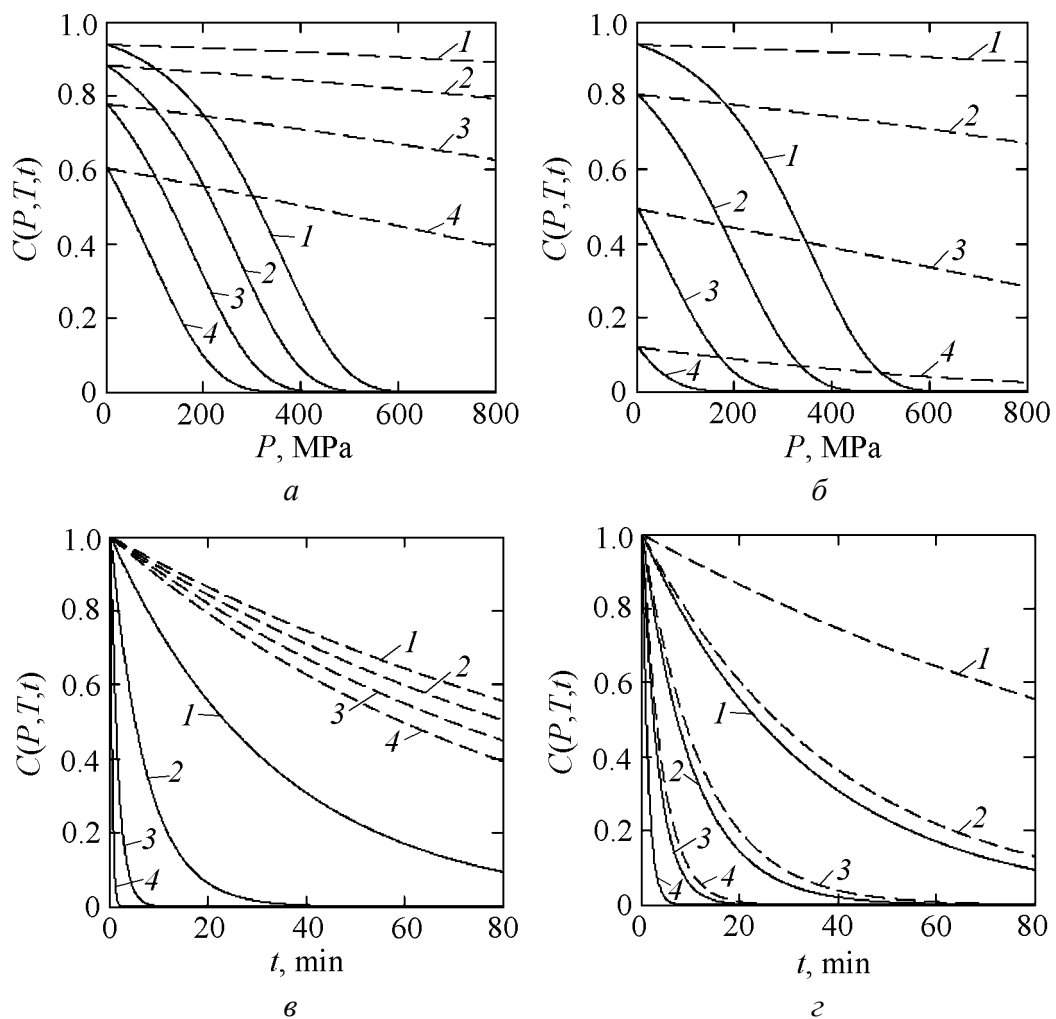


Рис. 1. Зависимости концентрации МАФАМ (сплошные линии) и витамина С (штриховые линии): *a* – от давления P при постоянной температуре $T = 300$ К и разных выдержках t , min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 80; *б* – от давления P при постоянной выдержке $t = 10$ min и разных температурах T , К: 1 – 300, 2 – 310, 3 – 320, 4 – 330; *в* – от выдержки t при постоянной температуре $T = 300$ К и разных давлениях P , МПа: 1 – 200, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800; *г* – от выдержки t при постоянном давлении $P = 200$ МПа и разных температурах T , К: 1 – 300, 2 – 310, 3 – 320, 4 – 330

Анализ полученных кривых показывает, что воздействие времени выдержки отличается от эффектов влияния и давления, и температуры. Зависимость концентрации от времени характеризуется постоянным положительным знаком второй производной как для микроорганизмов, так и для витамина С. Увеличение длительности выдержки эквивалентно росту числа попыток преодолеть активационный барьер реакции распада, что в какой-то мере пропорционально числу каналов распада. Тем самым изменение времени в определенной степени уравнивает молекулы разных размеров, обладающие различными каналами распада.

Выявить роль каждого из исследуемых факторов при таком анализе достаточно сложно. Для обработки и анализа экспериментальных данных можно ввести безразмерный параметр x как комбинацию факторов P , T и t , однозначно определяющих величину концентрации:

$$C = C_0 \exp[-\exp(x)], \quad (5)$$

где

$$x = \ln \left[-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] = \ln(A t) - \frac{1}{T} (U + P \Delta V). \quad (6)$$

Концентрация монотонно падает с ростом x (рис. 2). Сама же величина x линейно растет с повышением давления P , обратной температуры $1/T$ и логарифма времени обработки $\ln t$.

Соответствующие скорости роста x

$$\frac{\partial x}{\partial P} = \frac{\Delta V}{T}; \quad \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{U + P \Delta V}{T^2}; \quad \frac{\partial x}{\partial \ln t} = 1 \quad (7)$$

существенно положительны и линейным образом связаны с неизвестными параметрами теории U и ΔV , а неизвестный параметр $\ln A$ сдвигает x на постоянную величину. Имея достаточное число экспериментальных точек (рис. 2), можно определить эти параметры методом наименьших квадратов либо непосредственно из соотношений (6) и (7).

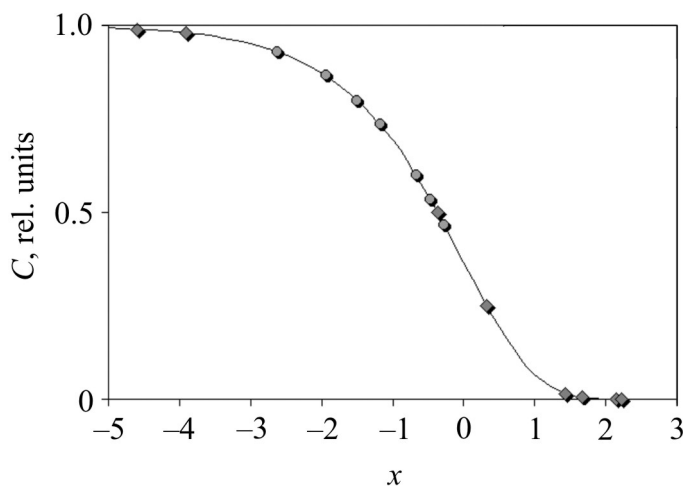


Рис. 2. Положение экспериментальных точек в зависимости от безразмерного параметра x по данным [23]: — $\exp[-\exp(x)]$, ● — витамин С, ◆ — МАФАМ

Фиксированные значения x задают вид линий уровня на фазовой диаграмме. Как видно из (6), уравнение $x(P, T, t) = \text{const}$ представляет собой уравнение плоскости в координатах P/T , $1/T$ и $\ln t$. Пересечение этой плоскости с любой из координатных дает нам уравнение прямой линии. Таким образом, неизвестные параметры теории можно получить, «выпрямляя» и анализируя экспериментальные фазовые диаграммы.

Обсуждение результатов

Предлагаемая модель сводится к применению формулы (2), параметры которой (3) определяются из эксперимента через систему уравнений (6). Далее с помощью этой же формулы (2) мы пытаемся описать те же эксперименты. С одной стороны, мы таким образом строим процедуру интерполяции экспериментальных точек, а с другой – получаем при этом удивительный результат – формула с тремя параметрами в состоянии описать целое семейство экспериментальных кривых, соответствующих различным экспериментальным условиям. В частности, кривые правильно передают поведение концентрации в зависимости от давления и для витамина С, и для МАФМ, а также правильно отображают тенденции изменения этих зависимостей при изменении температуры и времени обработки [23].

Почему так получается, насколько обоснована предлагаемая модель, и что из нее следует?

У нас пока нет объяснений того, какие физические, биологические или химические процессы лежат в основе использованной модели. И поэтому ее следует рассматривать в качестве достаточно удачной интерполяционной формулы, позволяющей уложить экспериментальные точки на одну кривую. Эта формула вполне пригодна для практических нужд интерполяции экспериментальных результатов и позволяет систематизировать разрозненные доселе экспериментальные факты, поскольку результаты обработки зависят от параметров эксперимента неоднозначно. Одинаковый эффект может быть достигнут при различных сочетаниях давления, температуры и времени обработки, что неоднократно наблюдалось на опыте (см., напр., [27]).

Тем не менее лежащая в основе модели статистическая механика позволяет нам сосредоточить усилия на поиске причин столь удачной интерполяции. Напрашиваются следующие вопросы.

Во-первых, наблюдается одно общее явление – обработка давлением приводит к гибели множества совершенно различных микроорганизмов, а также к деградации небольших биомолекул. С физической точки зрения это может означать, что имеется некий общий механизм, лежащий в основе данного явления. Таким общим фактором может быть вода, передающая давление на другие молекулы. По-видимому, молекулы воды создают потенциалы, общие для исследуемых объектов. Поэтому при таком подходе есть шанс получить и один общий на всех потенциал, и одну общую реакцию распада.

Во-вторых, обнаружено, что воздействие давления на МАФМ и на молекулы витамина С различается на порядки. На макроскопические объекты – микроорганизмы – давление влияет гораздо сильнее, чем на простые молекулы. Это значит, что имеется несколько каналов, по которым осуществляется аналогичное воздействие. Представляется вполне естественным, что у макрообразований разрушаются прежде всего мембраны, белки и т.п. Такой канал отсутствует в случае простых молекул. Далее очевидно, что на химическом уровне воздействие давления тоже существует. Понимая, что это

разные (биологические и химические) процессы, мы должны описывать их разными моделями. Иное дело, если мы хотим иметь подгоночную феноменологическую формулу, мы можем объединить результаты моделирования в одно выражение. При этом следует оговорить, что разные каналы дают разные вклады в одну феноменологическую константу. С другой стороны, причиной разрушения мембран, белков и т.п. является ослабление химических связей. А поскольку продукты распада никак не влияют на исходную концентрацию, описание такого разрушения вполне укладывается в рамки химической реакции (1).

Наконец, тот факт, что наша интерполяционная формула подгоняет сразу целый класс каких-то кривых, может означать, что они просто объединены некоей общностью, возможно, не связанной с предлагаемой моделью. Например, эти кривые могут возникать в конечном счете как результат случайной реакции системы на внешнее воздействие. Если такая случайность распределена по Гауссу вокруг некоторого среднего, то эти кривые будут из одного класса.

Кроме того, из предлагаемой модели вытекают следующие задачи:

1. Развитие термодинамического подхода к описанию воздействия давления и температуры при стерилизации продуктов питания.

2. Оптимизация параметров обработки для обеспечения стерильности обработанного продукта при условии сохранения его пищевых качеств и минимальных затратах энергии и времени.

3. Моделирование процессов, протекающих при обработке продуктов сверхвысоким давлением, на молекулярном уровне на основе эмпирических значений величины активационного барьера и изменения удельного объема.

Для того чтобы подтвердить либо опровергнуть достоверность предлагаемой модели, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования изменения конформации молекул под давлением и (или) компьютерная имитация столкновения молекул в рамках броуновской динамики с целью получить изменение потенциала под давлением.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.Э. Филиппову за плодотворные обсуждения и ценные замечания.

1. *D. Farr*, Trends Food Sci. Technol. Int. **1**, 75 (1995).
2. *В.О. Сукманов, І.Б. Левіт, Ю.М. Петрова*, Про перспективи використання надвисокого тиску при виробництві сиропів. Тематичний збірник наукових праць, ДонДУЕТ, Донецьк (2002), вип. 7, с. 284.
3. *A report of the Institute of Health and Human Services, U.S. Food and Drug Administration Center for of Food Technologists for the Food and Drug Administration of the U.S. Department Food Safety and Applied Nutrition*, June 2, 2000.
4. *B. Tauscher*, Emerging Food Science and Technology, Tampere, Finland, November 22–24, 1999, p. 58.

5. *K. Heremans*, in: High Pressure Processing of Foods, D.A. Ledward, D.E. Johnston, R.G. Earnshaw, A.P.M. Hasting (eds.), Nottingham University Press, Leicestershire, UK (1995).
6. *M. Linton, J.M.J. McClements, M.F. Patterson*, *J. Food Protect.* **62**, 277 (1999).
7. *R. Pagan, S. Jordan, A. Benito, B. Mackey*, European Conference on Emerging Food Science and Technology, European Federation of Food Science and Technology, Tampere, Finland, November 22–24, 1999.
8. *P. Oxen, D. Knorr*, *Lebensmittel + Wissenschaft + Technologie* **26**, 220 (1993).
9. *П.В. Бриджмен*, Физика высоких давлений, ОНТИ, Москва–Ленинград (1935).
10. *F.H. Johnson, D.H. Campbell*, *J. Cell Comp. Physiol.* **26**, 43 (1945).
11. *K. Suzuki, T. Taniguchi*, in: The Effect of Pressure on Living Organisms, M.A. Sleight and A.G. Macdonald (eds.), Academic Press Inc., New York (1972).
12. *R. Jaenicke*, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **10**, 1 (1981).
13. *C. Suzuki, K. Suzuki*, *J. Biochem.* **52**, 67 (1962).
14. *C.E. Leadly, A. Williams*, High pressure processing of food and drink—an overview of recent developments and future potential, New Technologies, Bull. No. 14, Mar., CCFRA, Chiping Campden, Glos, Uk. (1997), p. 39–45.
15. *W. Buchheim, D. Prokopek*, *Dtsch. Fleischwirt.* № 43, 1374 (1992).
16. *В.М. Жигулин, Е.Б. Каботьянская*, Высокие давления в химической науке и практике, Знание, Москва (1987).
17. *J.P.P Smelt*, *Trends Food Sci. Technol.* **9**, 152 (1998).
18. *В.М. Шаталов, С.В. Беспалова, В.А. Сукманов, С.А. Соколов*, Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. Межведомственный сборник научных работ, ДонНУ, Донецк, № 2, 246 (2002).
19. *P.L. Paul, R.V. Morita*, *J. Bacteriol.* № 108, 835 (1971).
20. *F.H. Johnson, H. Eyring, B. Jones-Stover*, The theory of rate processes in biology and medicine, Wiley, New York (1974).
21. *J.P. P. M Smelt, J.C. Hellemons*, VTT Symposium. Espoo: Technical Research Centre of Finland (1998), p. 27–38.
22. *В.А. Сукманов, С.А. Соколов, В.Б. Гаркуша и др.*, Установка для исследования влияния сверхвысокого давления на пищевые продукты, Харьк. гос. акад. техн. и орг. питания, Харьков (2002), с. 124–126.
23. *В.М. Шаталов, И.В. Нога, В.А. Сукманов и др.*, Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. Межведомственный сборник научных работ, ДонНУ, Донецк, № 4 (2004) (в печати).
24. *В.Н. Цытович*, УФН **167**, № 1, 57 (1997).
25. *B.W. Wojciechowski*, Chemicals Kinetics for Chemical Engineers, Sterling Swift Publishing Company, Manchaca, TX (1975).
26. *N.C. Price, R.A. Dwek*, Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists, Clarendon Press, Oxford (1984).
27. *R. Gervilla, X. Felipe, V. Ferragut, B. Guamis*, *J. Dairy Sci.* **80**, 2297 (1997).

I.V. Noga, V.M. Shatalov, V.A. Sukmanov

KINETICS OF BIOMOLECULE DEGRADATION UNDER THE INFLUENCE OF HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE

Degradation of biomolecules under the influence of temperature (to 60°C) and high pressure (to 600 MPa) is considered as a one-stage chemical reaction, the velocity of which is found by Arrhenius formula. It is shown that the action of pressure, temperature and time of treatment factors can much differ depending on value of specific-volume change. The reasons of differences in results for objects of various dimensions are discussed.

Fig. 1. Dependences of concentration of mesophylic-anaerobic and optionally-anaerobic microorganisms (MAOAM) (solid lines) and of vitamin C (dashed lines): *a* – on pressure P for constant temperature $T = 300$ K and different time of holding t , min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 80; *b* – on pressure P at constant time of holding $t = 10$ min and different temperatures T , K: 1 – 300, 2 – 310, 3 – 320, 4 – 330; *c* – on time of holding t for constant temperature $T = 300$ K and different pressures P , MPa: 1 – 200, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800; *d* – on time of holding t for constant pressure $P = 200$ MPa and different temperatures T , K: 1 – 300, 2 – 310, 3 – 320, 4 – 330

Fig. 2. Location of experimental points depending on non-dimensional parameter x , by data of paper [23]: — – $\exp[-\exp(x)]$, ● – vitamin C, ◆ – MAOAM