

004-804

На правах рукописи

Горшкова Раиса Михайловна

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА
ГИДРОЛИЗ ПРОТОПЕКТИНА
ПОДСОЛНЕЧНИКА И МОНОСАХАРИДНЫЙ
СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Душанбе – 2004 г.

21 (6)

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений»

Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики

Таджикистан

Научные руководители: академик АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор **Халиков Джурабай Халикович** кандидат химических наук, **Авлоев Хакбаркул Хайдарович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Юсупов Зухриддин Нуриддинович** кандидат химических наук, **Курбонов Мансур**

Ведущая организация: Институт физиологии растений и генетики Академии наук Республики Таджикистан

Защита состоится: « 21 » июля 2004 г. в 9-00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. Е-таП: ai@shaxetj.m.zpk.ogt.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «_19_» июня 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

^ ""u*1

Касимова Г.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Разработка условий проведения гидролиза протопектина (ПП) растительного сырья представляет собой достаточно сложную проблему, ибо для получения пектиновых веществ (ПВ) с заданными структурными параметрами и определенными физико-химическими свойствами необходимо очень тонкое и согласованное регулирование многочисленных параметров процесса. Знание механизма деградации протопектина под действием кислотных катализаторов способствует оптимизации параметров реакции получения пектина и разработке технологии, приводящей к получению конечного продукта с высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты (ГК). Последнее обстоятельство имеет существенное значение при формировании сетчатой структуры полимера и его гелеобразующих свойств, благодаря которым пектиновые вещества широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности.

Одним из главных параметров, приводящих к получению пектиновых веществ с регулируемой молекулярной структурой, является pH раствора. Традиционно считается, что роль кислоты заключается в ее действии в качестве катализатора. В то же время, полученные в лаборатории химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан данные свидетельствуют об изменении pH раствора в процессе гидролиза ПП подсолнечника, на основании которых сделан вывод об участии кислоты, помимо её каталитического действия, в химической реакции. В связи с этим, более подробное исследование роли кислоты в процессе распада протопектина подсолнечника является актуальным.

Цель настоящей работы - изучение процесса каталитического распада протопектина подсолнечника и выявление роли кислотности раствора на формирование структуры компонентов реакции.

Для выполнения поставленной цели, были решены следующие задачи:

- изучение каталитического действия соляной кислоты при гидролизе ПП подсолнечника.

- изучение действия кислоты на формирование микроэлементного состава продуктов распада ПП подсолнечника.

- изучение моносахаридного состава компонентов гидролиза ПП подсолнечника и формирование линейной и сетчатой структуры ПВ.

Научная новизна работы.

- Изучена кинетика формирования моносахаридного состава полимеров - продуктов каталитического распада ПП подсолнечника. Установлено, что действие кислотности среды на протекание гидролиза ПП представляет собой комбинацию ряда параллельно протекающих процессов, включающих как каталитические реакции, так и извлечение ионов металлов из сетчатого полимера, с образованием полисахаридов с линейной и разветвленной структурами.

- Получены экспериментальные данные, указывающие на важную роль ионов кальция в стабилизации структуры ПП и продуктов его гидролиза; извлечение ионов кальция из структуры сетчатых полимеров приводит к автокаталитическому распаду цепей по связям, образованным остатками галактуроновой кислоты и нейтральных Сахаров. Продемонстрировано, что совокупность этих процессов приводит к обогащению конечных продуктов звеньями этерефицированной ГК, являющейся важной при формировании желеобразующих свойств.

- Показано, что экстремальный характер выхода МГ при различных рН обусловлен распадом связей галактуроновой кислоты и нейтральных Сахаров по последовательной реакции: ПП-МГ-ПВ. Впервые продемонстрировано наличие нескольких максимумов на кривых выхода МГ от продолжительности гидролиза, обусловленных неоднородной структурой сетчатых полимеров - ПП и МГ.

- Основываясь на кинетике последовательной реакции, по экспериментальным и рассчитанным данным выхода МГ и продолжительности реакции в областях максимумов, методом последовательного приближения была найдена величина $l=k_2/k_1$ и рассчитаны соответствующие значения кажущихся констант распада связей, образованных остатками Oa1A, KBa, Aга, Ху1, Мап, Oa1, Clc в ПП (k_1) и МГ (k_2). Обнаружено, что численное значение l , во всех областях изученных рН раствора, для ГК и Юга ниже единицы, в то время как для других остатков нейтральных моносахаридов больше единицы, что свидетельствует об обогащении состава МГ и ПВ звеньями Oa1A и Юга в результате интенсивного распада остатков нейтральных Сахаров.

Практическая значимость работы. Разработанная схема управления физико-химическими параметрами реакции распада протопектина подсолнечника и оптимизации технологического процесса получения сетчатых и линейных полимеров ,на основе доступного природного объекта,

расширяет круг веществ для создания новых полимерных гидрогелей и желеобразующих агентов, которые могут найти применение в различных областях народного хозяйства в качестве макромолекулярных терапевтических средств, сорбентов, коагулянтов и т.д.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 2 тезиса докладов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на конференции молодых ученых «Химия в начале XXI века» (Душанбе, 2000 г.), научной конференции молодых ученых Академии Наук Республики Таджикистан, посвященной 50-летию Академии наук Республики Таджикистан (Душанбе, 2001 г.), республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001 г.), 5 Международном симпозиуме по химии природных соединений (Ташкент, 2003 г.).

Объем и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 81 странице машинописного текста, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводов. Иллюстрирована 14 рисунками, 6 таблицами. Список использованной литературы включает 98 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цели и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура.

В литературном обзоре (Глава 1) изложены основные особенности процесса получения пектиновых веществ из корзинок подсолнечника, воздействие параметров гидролиза на выход и физико-химические показатели пектина подсолнечника, проблемы очистки пектиновых гидролизатов, свойства и применение пектина подсолнечника.

В экспериментальной части (Глава 2) приведены химическая и физико-химическая характеристика объектов исследования, характеристика реагентов и рабочих растворов, методика проведения гидролиза протопектина, способы очистки раствора гидролизата, количественные методы анализа функциональных групп и содержания ионов кальция, хроматографический анализ остатка нейтральных Сахаров и спектроскопический анализ звеньев галактуроновой кислоты в пектине.

В главе 3 («Результаты и их обсуждение») приводятся экспериментальные данные, полученные автором, в соответствии с целью и задачами исследований и дана интерпретация полученных результатов.

1. Влияние кислотности раствора на гидролиз протопектина подсолнечника.

Разработке условий проведения гидролиза протопектина подсолнечника под действием кислотных катализаторов посвящен ряд исследований, в том числе действию кислотно-солевой системы, приводящей к получению ряда сетчатых и линейных полисахаридов, отличающихся между собой молекулярной структурой полимерных цепей и составом повторяющихся единиц. Одним из главных параметров, приводящих к получению пектиновых веществ с регулируемой молекулярной структурой, является pH раствора. Традиционно считается, что роль кислоты заключается в ее действии в качестве катализатора. В то же время, в ряде работ выполненных в лаборатории химии высокомолекулярных соединений института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан приводятся данные об изменении pH раствора в процессе гидролиза протопектина (ПП) подсолнечника, на основании которого сделан вывод об участии кислоты, помимо её каталитического действия, в химической реакции. В связи с этим, возникает задача более подробного выявления роли кислоты в процессе распада протопектина подсолнечника.

Гидролиз ПП корзинки подсолнечника исследовали при исходных значениях $pH_0 = 1,05, 1,2$ и $1,4$, температуре $85^\circ C$ и при различной продолжительности процесса. Методика очистки исходного сырья, проведение гидролиза, разделение компонентов реакции на фракции описаны в работах Д.Х. Халикова, З.К. Мухиддинова и др. Суть метода заключается в следующем: растворы гидролизата отделяют от остатков клетчатки и разделяют на три фракции путём последовательного центрифугирования при скорости 7200 об/мин, осаждения трёхкратным количеством этанола и высушивания оставшегося маточного раствора, которые условно, после деления, названы, соответственно, "микродель" (МГ), "пектиновые вещества" (ПВ) и "олигосахариды" (ОС).

Фракционный состав продуктов распада ПП. На рис. 1 и 2 приводится зависимость выхода МГ, ПВ и ОС при различной продолжительности процесса гидролиза и изменяющихся значениях pH исходного раствора. Суммарное содержание этих компонентов для каждой фиксированной продолжительности реакции гидролиза составляет содержание ПП, распадающегося за этот же период времени. На рис. 3. видно, что за 180-240 минут, pH 1,05 и 1,2 происходит практически 100 % распад ПП, который составляет 45 % от массы исходного очищенного сырья - корзинок подсолнечника, а остальные 55 % составляют остатки клеточной стенки (рис. 4).

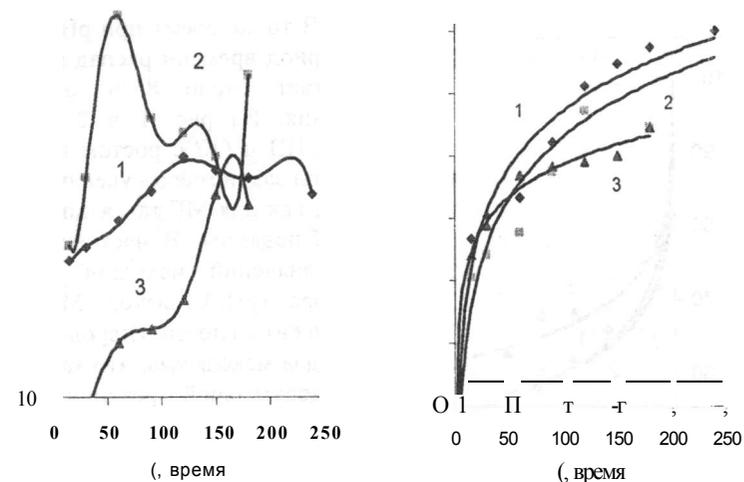


Рис. 1. Выход МГ (А) и ПВ (Б) в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при различной кислотности исходного раствора. $pH_0 = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$. Выход компонентов отнесен к содержанию ПП, которое составляет 45% от массы очищенной корзинки подсолнечника.

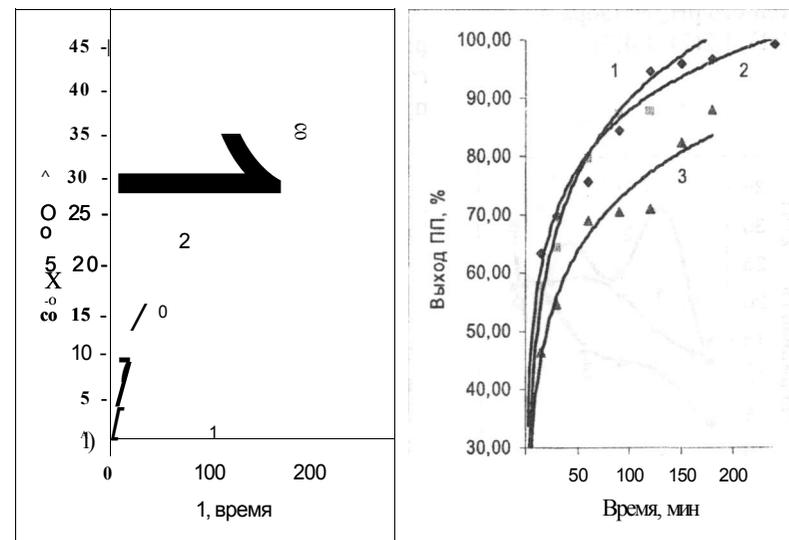


Рис. 2. Выход ОС в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при значениях pH исходного раствора = $1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$.

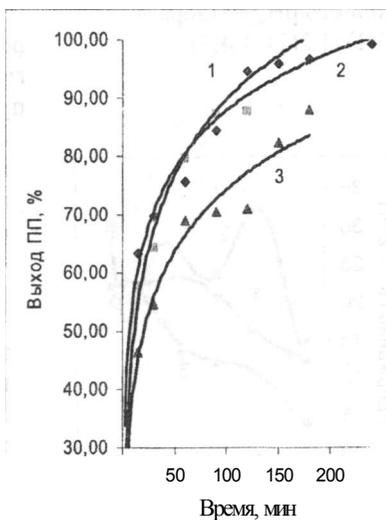


Рис. 3. Распад ПП в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при значениях исходного pH раствора = $1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$.

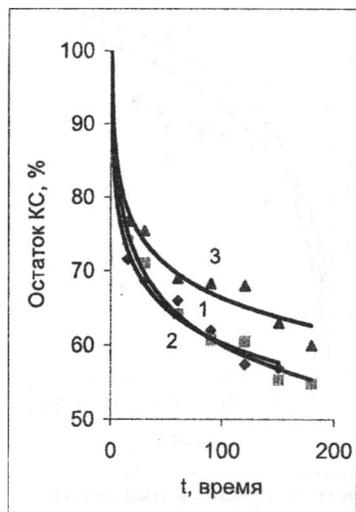


Рис. 4. Изменение массы корзинки подсолнечника в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при значениях исходного pH_0 раствора = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3).

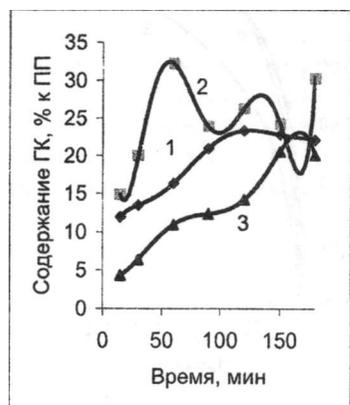


Рис.5. Содержание ГК в МГ при различной продолжительности реакции гидролиза ПП. $pH_0=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$.

В то же время при $pH_0=1,4$ за этот же период времени распад протопектина достигает около 85 % от исходного значения. Из рис. 1 и 2 следует, что выход ПВ и ОС с ростом концентрации кислоты закономерно увеличивается, в то время, как для МГ такая закономерность не наблюдается. В частности, для всех трех значений исходной кислотности раствора (pH_0), выход МГ с ростом продолжительности гидролиза проходит через два максимума, что характерно для последовательной реакции. Появление максимума на кривой выхода МГ, нами было ранее интерпретировано последовательным превращением ПП в МГ и далее в ПВ и ОС по реакции:



Следует отметить, что в такой же последовательности может изменяться и моносахаридный * состав соответствующих фракций.

Содержание ГК в продуктах распада ПП. Содержание галактуроновой кислоты (ГК) в продуктах распада ПП является основным параметром определяющим желеобразующие свойства конечного продукта. В связи с этим, особое внимание в настоящей работе уделено изучению способов регулирования данного параметра.

На рис. 5 и 6 представлена зависимость содержания остатков галактуроновой кислоты в МГ и ПВ от продолжительности процесса гидролиза при различных значениях pH_0 исходного раствора. Как видно, содержание галактуроновой кислоты в МГ вначале увеличивается, достигая максимума при продолжительности гидролиза ПП около одного часа. Однако, при $pH_0=1,05$ этот максимум практически не проявляется. Далее, в области 1,5-2,5 часов, появляются ещё

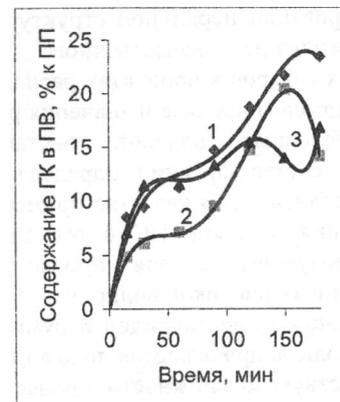


Рис.6. Содержание ГК в МГ при различной продолжительности реакции гидролиза ПП. $pH_0=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$.

по одному максимуму для всех исследованных значений pH_0 раствора.

Для ПВ содержание ГК непрерывно возрастает, хотя в кинетике гидролиза звеньев ГК имеется ряд плато и небольших максимумов, указывающих на схожесть последовательных процессов в МГ и ПВ.

Таким образом, независимо от величины pH_0 , закономерности гидролиза звеньев ГК в ПП остаются аналогичными между собой и наилучшим образом описываются кинетикой последовательной реакции. Однако, наблюдается отличие во временном интервале, в котором проявляется максимум выхода ГК в продуктах распада ПП - в МГ и ПВ.

Моносахаридный состав продуктов распада ПП. Моносахаридный состав является одним из важнейших параметров протопектина и продуктов его

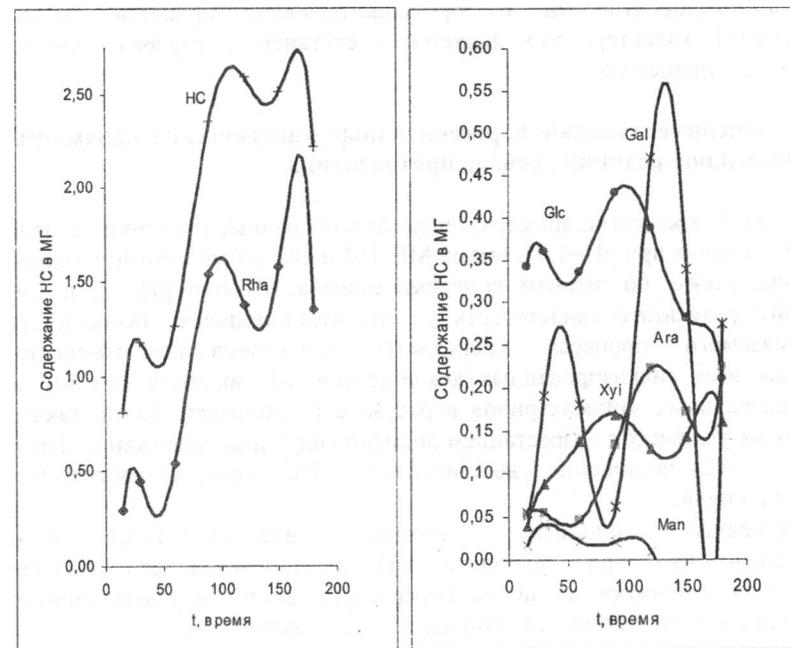


Рис. 7. Кинетика формирования моносахаридного состава МГ при гидролизе ПП. $pH_0=1,05$.

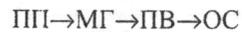
распада, т.к. мономерные звенья нейтральных сахаров, наряду со звеньями галактуроновой кислоты, участвуют в формировании первичной структуры пектиновых макромолекул. Поэтому, изучение качественного и количественного состава остатков нейтральных сахаров в продуктах распада ПП, в зависимости от продолжительности процесса гидролиза и значения pH раствора, позволяет произвести расчёт численных значений констант соответствующих реакций. Моносахаридный состав фракции определяли методом ГЖХ, используя метод внутреннего стандарта. В качестве примера на рис. 7 приводится динамика распределения остатков НС в МГ при $pH_0=1,05$. Аналогичные картины были получены и для процессов проведенных при $pH_0=1,2$ и $1,4$. Из представленных рисунков видно, что при всех значениях pH_0 на кривых выхода отдельных моносахаридов и суммы НС, в зависимости от продолжительности гидролиза, проявляются по два или по три максимума. Такая картина свидетельствует о сложности процесса распада моносахаридных остатков ПП и, скорее всего, связана с различной кинетикой гидролиза мономерных звеньев одного и того же моносахарида, находящегося в различных структурных единицах, например, в основной и боковой цепях макромолекул.

Таким образом, изучение кинетики распада ПП корзинки подсолнечника при различных pH раствора показывает, что накопление отдельных компонентов МГ от продолжительности процесса носит экстремальный характер, что является следствием последовательности происходящих процессов.

2. Экспериментальные и рассчитанные кинетические параметры последовательной реакции распада протопектина.

В табл. 1, в качестве примера, представлены данные кинетики распада ПП подсолнечника при $pH=1,05$, выход МГ, ПВ и ОС. Аналогичные таблицы составлены, также, по данным кинетики распада ПП при $pH=1,2$ и $1,4$. Полученные результаты свидетельствуют, что отличительная особенность рассматриваемого процесса заключается в экстремальном изменении содержания всех анализированных компонентов МГ, включая сам МГ и суммы нейтральных моносахаридов в растворе гидролизата. Видно также, что в этих же условиях с возрастанием времени гидролиза содержание ПВ и ОС (рис. 1 и 2) постепенно увеличивается, а ПП (рис. 4) клетчатки - снижается до нуля.

Полученные результаты находят свое объяснение, если предположить, что при гидролизе ПП и продуктов его распада моносахаридные остатки их цепей перераспределяются в образующихся фракциях последовательно по следующей схеме реакции:



Принимая во внимание данную последовательность, для обработки полученных данных использовали следующие уравнения, выведенные для описания кинетики последовательной реакции первого порядка:

Таблица 1.
Распределение моносахаридных звеньев во фракциях пектинов при различной продолжительности гидролиза при $pH=1,05$

Время, мин	Наименование Фракции	Содержание компонентов, % по отношению ПП										Выход	
		Rha	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	HC	GalA	Sax	Ca		Неидентифиц. продукты
15	МГ	0,302	0,053	0,040	0,017	0,055	0,342	0,809	11,907	12,715	0,718	7,690	21,123
	ПВ	0,476	0,208	0,400		0,265	0,400	1,749	8,467	10,216	0,489	2,240	12,945
	ОС	0,000	1,156			0,139	0,786	2,080	7,627	9,707	1,156	18,027	28,889
	Сумма	0,778	1,416	0,440	0,017	0,459	1,528	4,638	28,000	32,638	2,363	27,957	62,957
30	МГ	0,444	0,056	0,089	0,042	0,191	0,360	1,182	13,444	14,627	0,816	6,790	22,232
	ПВ	0,627	0,142	0,169		0,263	0,358	1,559	9,852	11,412	0,514	3,200	15,126
	ОС	0,960	2,076	0,000	0,000	0,130	0,727	3,893	7,170	11,064	1,405	19,976	32,444
	Сумма	2,032	2,274	0,258	0,042	0,584	1,445	6,635	30,467	37,102	2,734	29,966	69,802
60	МГ	0,543	0,046	0,137	0,022	0,181	0,335	1,264	16,329	17,593	0,978	5,880	24,450
	ПВ	0,955	0,135	0,067		0,258	0,240	1,655	11,200	12,855	0,512	3,300	16,667
	ОС	1,230	2,459	0,000	0,000	0,203	0,875	4,767	8,370	13,137	1,609	19,699	34,444
	Сумма	2,727	2,641	0,204	0,022	0,642	1,450	7,686	35,899	43,585	3,098	28,879	75,562
90	МГ	1,543	0,134	0,169	0,022	0,062	0,430	2,361	20,973	23,334	1,164	2,380	26,878
	ПВ	1,087	0,169	0,042		0,338	0,277	1,913	14,693	16,606	0,576	3,930	21,112
	ОС	1,953	2,916	0,000	0,000	0,087	0,933	5,889	6,888	12,777	1,822	21,845	36,444
	Сумма	4,584	3,219	0,212	0,022	0,487	1,640	10,163	42,555	52,718	3,563	28,155	84,435
120	МГ	1,373	0,223	0,128	0,009	0,470	0,387	2,591	23,346	25,936	1,191	2,640	29,768
	ПВ	0,864	0,179	0,000		0,442	0,327	1,812	18,707	20,519	0,613	4,420	25,552
	ОС	1,436	2,694	0,000	0,000	0,106	0,810	5,046	8,103	13,149	2,096	24,088	39,333
	Сумма	3,672	3,097	0,128	0,009	1,019	1,524	9,449	50,155	59,604	3,901	31,148	94,653
150	МГ	1,577	0,172	0,143		0,338	0,281	2,511	22,819	25,330	1,147	2,180	28,657
	ПВ	1,104	0,161	0,000		0,514	0,164	1,943	21,648	23,591	0,746	2,990	27,328
	ОС	4,264	4,710	0,000	0,000	0,076	1,146	10,195	8,512	18,707	2,255	18,815	39,778
	Сумма	6,945	5,043	0,143	0,000	0,928	1,591	14,650	52,979	67,629	4,148	23,985	95,762
180	МГ	1,352	0,224	0,160		0,274	0,210	2,220	22,120	24,340	1,028	2,630	27,998
	ПВ	1,164	0,123	0,000		0,527	0,185	1,815	23,392	25,207	0,783	2,670	28,659
	ОС	8,792	5,624	0,000	0,000	0,256	0,960	15,632	7,080	22,712	2,400	14,888	40,000
	Сумма	11,308	5,971	0,160	0,000	1,058	1,170	19,667	52,592	72,259	4,210	20,188	96,657

$$\langle \tau, \text{«сип} = \frac{(-\text{ШД})^{\wedge}}{e} \cdot - \text{ч} ; \quad (1)$$

$$K - 1^{1n} \cdot \gamma \cdot \Gamma_{\text{п}}^{*} \cdot \text{п} \rangle \times \quad (2)$$

$$\Gamma = k_2 / k_1 \quad (3)$$

где,

$\langle \text{и}_{\text{max}} \text{ (мг)} - \text{максимальное содержание моносахарида в МГ, \%}.$

$\text{п} \rangle \times - \text{продолжительность реакции, при которой достигается}$

максимальное содержание моносахарида в МГ, мин.

$a - \text{исходное содержание моносахаридного остатка в ПП.}$

k_1 и $k_2 - \text{кажущиеся константы распада связей, образованных остатками соответствующего моносахарида.}$

По экспериментальным значениям $\langle \text{и}_{\text{max}} \text{ (мг)}, I_{\text{max}}$ и величины «а», рассчитанной суммированием содержания компонентов во всех фракциях в области плато (табл. 1), используя системы уравнения (1-3), методом последовательного приближения, была найдена величина «г», удовлетворяющая равенству (1), что дало возможность рассчитать численные значения k_1 и k_2 . Для учета реакционной способности кислых и нейтральных составляющих ПП в реакции кислотного гидролиза соответствующие константы k_1 и k_2 были рассчитаны для распада химической связи ГК, суммы НС и их отдельных составляющих. Примеры экспериментальных результатов, необходимые для этой цели представлены на рис. 1, 5 и 7. Как уже отмечалось, закономерности изменения содержания этих компонентов в ходе гидролиза являются экстремальными. В табл. 2-4 представлены экспериментальные данные выхода всех компонентов МГ ($\langle \text{со}_{\text{max}}, \% \text{, в табл. 2-4} - \langle \text{Уэ} \rangle$), отнесенного к содержанию ПП, продолжительность гидролиза в области максимума (I_{max} , мин), подобранные значения $\Gamma = k_2 / k_1$, при помощи которых рассчитаны выходы компонентов ($\langle \text{Ур} \rangle$), а также рассчитанные величины k_1 и k_2 . Из разности $\langle \text{Уэ} \rangle$ и $\langle \text{Ур} \rangle$ видно, что во всех случаях, выходы компонентов, рассчитанные по подобранным величинам Γ , отличаются от экспериментальной величины Шэ на порядок 10^{06} и ниже. Это свидетельствует о высокой точности подобранных величин Γ , которые далее были использованы для расчета k_2 / k_1 по уравнению 2 и 3.

Анализируя данные, представленные в табл. 2-4 следует отметить, что при сравнении двух сетчатых полимеров - ПП и МГ, при прочих равных условиях, последний распадается быстрее, чем первый (во всех случаях $\Gamma > 1$ и $k_2 > k_1$). Такая же аналогия наблюдается и для суммы нейтральных Сахаров, связи которых в МГ распадаются быстрее, чем в ПП. Следует отметить также, что последовательный распад НС осуществляется в несколько стадий, отличающихся между собой кинетическими параметрами. При изменении рН, хотя меняется значение Γ , остается неизменной закономерность процесса: распад НС осуществляется быстрее в МГ, чем в ПП.

Таблица 2.

Параметры уравнений последовательной реакции для распада ПП при рН=1,05

Компоненты	l, мин	\Уэ, %	a, %	г	Шр	к ₁ , мин-1	к ₂ , мин-1	
МГ	127,4	13,264	100,00	5,05593	13,26401	0,003136	0,015856	-1,4E-05
МГ	219,3	13,35	100,00	5,012400	13,35008	0,001832	0,009182	-7,5E-05
НС	25,2	1,2	32,54	23,5744	1,199998	0,005555	0,130958	1,86E-06
НС	110	2,65	32,54	9,4051	2,650012	0,002424	0,022799	-1,2E-05
НС	168	2,73	32,54	9,0696	2,730004	0,001626	0,014751	-4,1E-06
ГК	125	23,58	41,80	0,35766	23,58007	0,012805	0,00458	-6,8E-05
Кба	24	0,539	4,73	6,1723	0,539003	0,014662	0,090498	-2,8E-06
Кба	98	1,625	4,73	1,1432	1,625016	0,009536	0,010902	-1,6E-05
Кба	166	2,18	4,73	0,6122	2,17992	0,007622	0,004666	8E-05
Ага	125	0,2255	6,50	25,2294	0,2255	0,001066	0,02689	-7,4E-08
Ху1	87	0,17	1,17	4,4703	0,17	0,00496	0,022172	1,7E-07
Ху1	171	0,1952	1,17	3,6887	0,195199	0,002839	0,010472	1,24E-06
Мап	33	0,04242	2,14	46,3564	0,04242	0,002563	0,118816	3,14E-08
Мап	103,5	0,02632	2,14	76,7804	0,02632	0,000553	0,042495	1,77E-08
Са1	44,4	0,272	3,00	8,2427	0,272001	0,006559	0,054067	-6,8E-07
Са1	132,4	0,56	3,00	3,1378	0,560002	0,00404	0,012677	-1,6E-06
О1с	23,5	0,37	4,00	8,04033	0,37	0,012599	0,1013	-3,3E-07
О1с	99,5	0,4375	4,00	6,50703	0,4375	0,003418	0,022241	-1,3E-07

Таблица 3.

Параметры уравнений последовательной реакции для распада ПП при рН= 1 2

Компоненты	l, мин	Мэ, %	a, %	г	\Ур	к ₁ мин-1	к ₂ , мин-1	
МГ	60,1	18,6	100,00	3,15429	18,60001	0,008873	0,027987	-1,1E-05
МГ	138	16,22	100,00	3,83835	16,22001	0,003434	0,013181	-1,1E-05
НС	48,5	5,91	32,54	3,2657	5,910038	0,01077	0,035172	-3,8E-05
ГК	56,5	32,4	41,80	0,099363	32,39999	0,045375	0,004509	1,21E-05
ГК	136	28,1	41,80	0,195884	28,09998	0,014907	0,00292	1,76E-05
Кба	62,8	2,3165	4,73	0,52724	2,31651	0,02156	0,011367	-1E-05
Кба	128	1,28	4,73	1,75383	1,28	0,005822	0,010211	4,12E-07
Ага	70,5	0,324	6,50	16,77821	0,324	0,002535	0,042536	-9,3E-08
Ага	142	0,3268	6,50	16,6136	0,326801	0,001268	0,021058	-6,4E-07
Ху1	25,5	0,529	1,17	0,64056	0,528999	0,048595	0,031128	7,63E-07
ХУ1	101	0,03855	1,17	26,7098	0,03855	0,001265	0,03379	4,2E-08
ХУ1	169,7	0,0633	1,17	15,26931	0,0633	0,001126	0,017188	-1,7E-08
Мап	33,2	1,622	2,14	0,112621	1,622	0,074123	0,008348	1,82E-07
Мап	99	0,635	2,14	1,49614	0,635001	0,008202	0,012272	-1,1E-06
Мап	169,5	0,149	2,14	11,3594	0,148999	0,001384	0,01572	7,1E-07
Оа1	59,7	0,95	3,00	1,33133	0,950001	0,014468	0,019261	-7,8E-07
Оа1	125	0,5708	3,00	3,05097	0,5708	0,004351	0,013275	9,63E-08
О1с	45,9	1,264	4,00	1,33646	1,264002	0,01878	0,025098	-1,5E-06
О1с	62	0,6464	4,00	3,85838	0,646401	0,007619	0,029397	-1,1E-06

$$C_x(Ca) = \frac{C_0(Ca) * \alpha(x) * \eta_{\text{ППП}}}{\alpha(Ca) * E} \quad (5)$$

где, α -ПП, МГ, ПВ и ОС; η -выход соответствующих фракций. %;
 $C_0(Ca)$ - содержание ионов кальция в продуктах гидролиза (ПП, МГ, ПВ и ОС) в данный момент времени, %; «ХЛП» - содержание протопектина в остатке клеточной стенки, %; $\alpha(Ca)$ - эквивалентная масса ионов кальция, г/экв; E - величина гидромодуля. На основании данных табл. 5 были рассчитаны

Таблица 5. Концентрация ионов водорода и кальция в фракциях пектинового гидролизата					
Время, мин	Концентрация, мэкв/литр				
	C(H ⁺)	C _{пп} (Ca ²⁺)	C _{мг} (Ca ²⁺)	C _{пв} (Ca ²⁺)	C _{ос} (Ca ²⁺)
0	63,1	43,8	-	-	-
15	50,1	20,1	9,86	4,51	9,32
30	44,7	15,8	12,70	4,51	10,72
60	39,8	9,0	17,65	4,52	12,47
90	35,5	8,1	14,80	6,09	17,92
120	31,6	6,1	14,80	8,40	14,84
150	28,2	-	13,70	8,78	21,30

Видно, что величина констант для всех компонентов гидролизата достаточно резко уменьшается вначале процесса, а затем стабилизируется вокруг постоянной величины (например, для МГ). Изменение величин

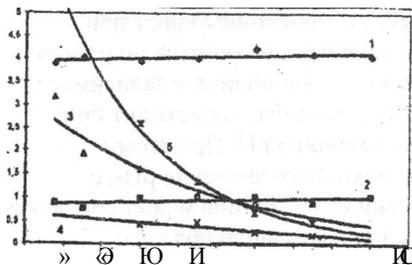


Рис 9. Содержание ионов кальция в МГ (1), отношение эквивалентов ионов кальция и ГК (2), значение константы скорости реакции (3), МГ (4) и ПВ (5) в зависимости от продолжительности гидролиза.

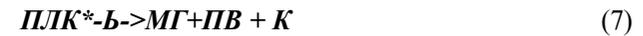
констант можно объяснить на основании изменений структуры соответствующих образцов, происходящих под действием каталитических реакций и экстракции ионов кальция.

Соотношение величин констант свидетельствует о замедленной скорости выделения ионов кальция из МГ, что обуславливает значительное накопление микрогеля в ходе реакции.

Таким образом, представленные в настоящей работе экспериментальные данные указывают на важную роль ионов кальция в стабилизации различных структур компонентов гидролиза ПП и возможности регулирования процессом, путём селективного удаления ионов кальция.

Помимо экстракции ионов кальция основная функция минеральной кислоты заключается в ее каталитическом действии. Ранее, Д.Х. Халиковым и З.К. Мухиддиновым было показано, что первая стадия каталитической реакции распада протопектина может заключаться в адсорбции кислоты растительными клетками.

Процесс каталитического действия кислоты на распад ПП можно описать следующими уравнениями:



$$L \xrightarrow[k_2[MГ] + k_1[ПП]]{c/[MГ] * z^*, [Я/7] [Я^+]} \quad (8)$$

При

$$[ПП] \ll k_2[MГ] \quad (9)$$

$$c/[MГ] \ll k_3 k_1 [ПП] / k_2 [MГ] [H^+] \quad (10)$$

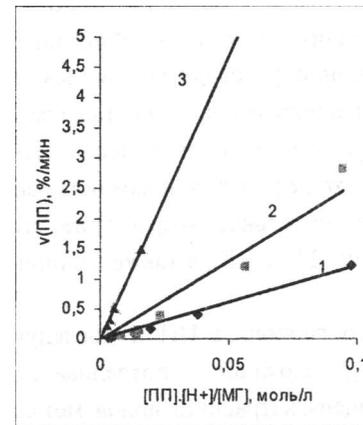


Рис. 10. Скорость распада ПП в зависимости от величины $[ПП] [H^+]/[MГ]$ $pH_0 = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$.

Из уравнений 6-10 следует, что вначале образуется активный комплекс ПП с ионами водорода, который далее распадается на МГ и ПВ или превращается в исходные компоненты. По этой схеме между скоростью распада ПП и концентрацией катализатора должна быть прямая зависимость.

Действительно, результаты исследований, представленные на рис. 10 показывают, что при всех значениях исходного pH_0 раствора, с ростом продолжительности гидролиза наблюдается прямая пропорциональность между скоростью распада ПП и отношением $[ПП] [H^+]/[MГ]$.

Таким образом, действие кислотности среды на протекание

гидролиза ПП представляет собой комбинацию ряда параллельно протекающих процессов, включающих как каталитические реакции, так и извлечение ионов металлов из сетчатого полимера, с образованием полисахаридов с линейной и разветвленной структурой.

4. Структурные особенности моносахаридных остатков продуктов распада протопектина

Действие кислотности раствора при гидролизе ПП подсолнечника проявляется на выходе, общей скорости процесса и структурных особенностях моносахаридных остатков продуктов его распада.

На рис. 11 представлены экспериментальные данные по изменению кислотного (K_c) и эфирного ($K_э$) числа в МГ и ПВ в процессе гидролиза. Как видно на этих рисунках, с увеличением продолжительности процесса величина K_c в МГ (рис. 11-В) снижается и, как следствие этого, а также за счет интенсивного распада остатков нейтральных Сахаров, значение $K_э$ (рис. 11-Д) несколько увеличивается. По-видимому, основная причина такого явления связана с тем, что при гидролизе ПП происходит освобождение карбоксильных групп от межмолекулярных связей, образованных ионами кальция. Как следствие этого уронидные составляющие полисахарида, в особенности имеющие свободные карбоксильные группы, в том числе, образованные в результате экстракции ионов кальция, становятся доступными к воздействию гидролизующих агентов - мйнеральной и полимерной кислоты, что является причиной распада макромолекулы по этим участкам цепи. Учитывая, тот факт, что полимерная кислота является на много сильнее минеральной, можно ожидать интенсивный распад сетчатых полимеров - ПП и МГ, прежде всего по неэгерифицированным остаткам ГК. По этим же причинам наблюдается значительное возрастание степени этерификации ГК как в МГ, так и в ПВ (Рис. 11-А и Б), а также величины $K_э$ в МГ (Рис. 11-Д).

Таким образом, процесс кислотного гидролиза ПП и последующий распад его продуктов является сложной последовательной, автокатализирующей реакцией, включающей экстракцию ионов металла из сетчатого полимера, каталитический распад свободных звеньев ГК, в том числе под действием полимерной кислоты, приводящий к увеличению степени этерификации как МГ так и ПВ.

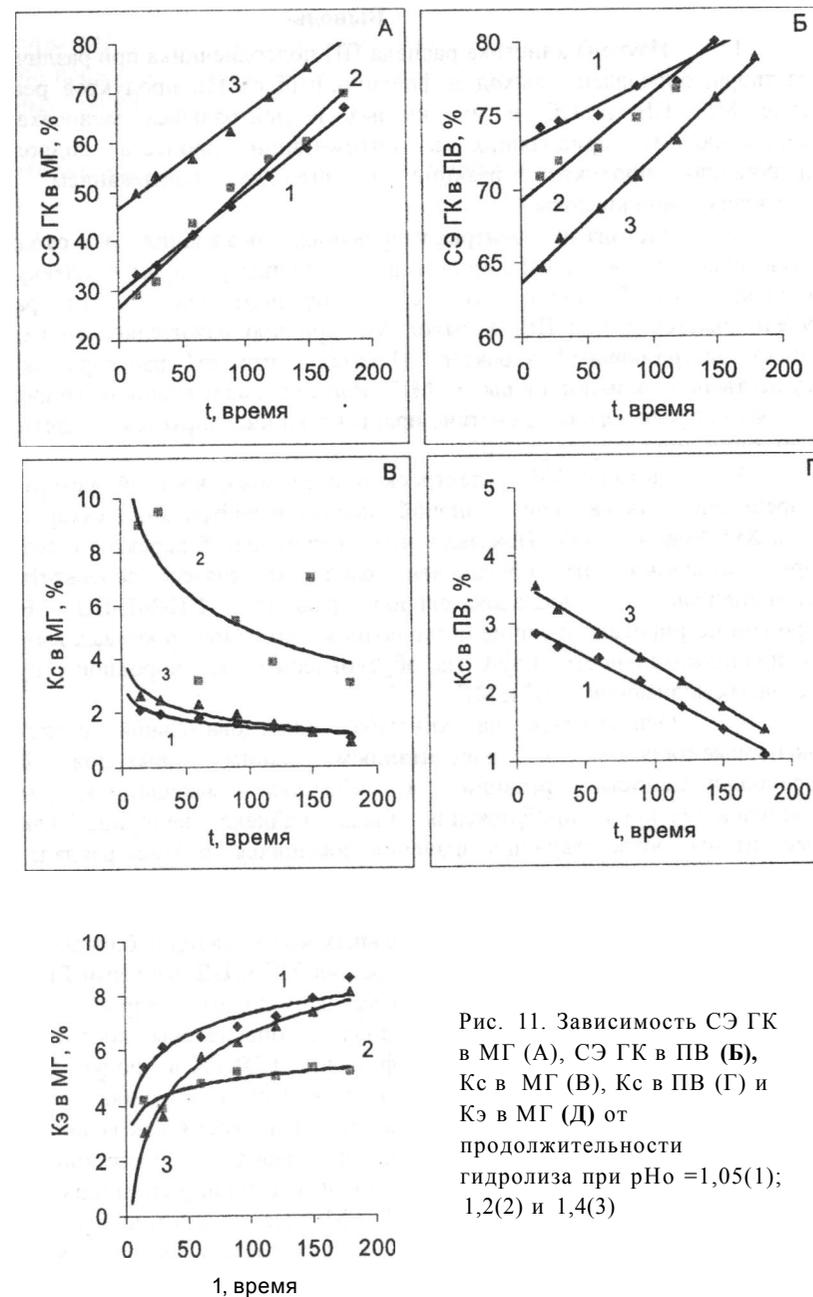


Рис. 11. Зависимость СЭ ГК в МГ (А), СЭ ГК в ПВ (Б), Кс в МГ (В), Кс в ПВ (Г) и Кэ в МГ (Д) от продолжительности гидролиза при рН_о =1,05(1); 1,2(2) и 1,4(3)

Выводы

1. Изучена кинетика распада ПП подсолнечника при различных рН раствора, определены выход и фракционный состав продуктов реакции в виде МГ, ПВ и ОС и их, кислых и нейтральных моносахаридных составляющих, приводящих к оптимизации процесса гидролиза и получению продуктов реакции с высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты.

2. Методами центрифугирования, осаждения и сублимации выделены - сетчатый МГ, привитой ПВ полимеры и низкомолекулярные остатки ОС. Показано, что с увеличением кислотности раствора, увеличивается выход ПВ, а выход МГ при продолжительности гидролиза имеет экстремальный характер. Показано, что рН раствора оказывает существенное влияние на выход МГ при продолжительности гидролиза до 130 мин., после чего его действие практически нивелируется, свидетельствуя о стабилизации структуры МГ.

3. Методом УФ - спектроскопии и газожидкостной хроматографии определены остатки галактуроновой кислоты и нейтральных Сахаров - КЪа, Ага, Ху1, Мап, Оа1, 01с. Показано, что экстремальный характер выходов МГ при различных рН обусловлен распадом связей соответствующих компонентов по последовательной реакции: ПП-МГ-ПВ. Впервые продемонстрировано наличие нескольких максимумов на кривых выхода МГ от продолжительности гидролиза, обусловленных неоднородной структурой сетчатых полимеров - ПП и МГ.

4. Основываясь на кинетике последовательной реакции, по экспериментальным и рассчитанным данным выходов МГ и продолжительности реакции в областях максимумов, методом последовательного приближения была найдена величина $\gamma = k_2/k_1$ и рассчитаны соответствующие значения кажущихся констант распада связей, образованными остатками соответствующих моносахаридов в ПП (k_1) и МГ (k_2). Обнаружено, что численное значение γ для ГК и КЪа ниже единицы, в то время как для других остатков нейтральных моносахаридов больше единицы, что свидетельствует об обогащении состава МГ и ПВ звеньями ГК и КЪа в результате интенсивного распада остатков нейтральных Сахаров.

5. Методом химического анализа определены кислотное (K_c), эфирное ($K_э$) число и степень этерификации ($C_э$) ГК в продуктах распада ПП. Показано, что величины $K_э$ и $C_э$, как в МГ, так и в ПВ с продолжительностью гидролиза возрастают, в то время как величина K_c в обоих продуктах падает. Эти результаты наряду с содержанием ионов кальция в МГ и ПВ, свидетельствуют о существенной роли ионов металла в стабилизации сетчатой структуры ПП и МГ. Продемонстрировано, что при удалении ионов кальция резко увеличивается распад уранидных составляющих ПП и МГ по связям, образованным неэтерифицированными остатками ГК, что является следствием каталитического действия полимерной кислоты. Совокупность этих процессов, наряду с интенсивным распадом остатков НС в ПП и МГ, приводит к формированию молекулярной

структуры МГ и ПВ в виде рамногалактуронана с высоким содержанием этерефицированных звеньев ГК и, соответственно, улучшению свойств конечных продуктов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Горшкова Р.М., Авлоев Х.Х. Действие фонового электролита на гидролиз протопектина подсолнечника. // Материалы конференции молодых ученых «Химия в начале XXI века», посвященной 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С. Осими. Душанбе - 2000. С. 42.
2. Горшкова Р.М., Авлоев Х.Х. Влияние ионной силы раствора на моносахаридный состав протопектина подсолнечника. // Материалы конференции молодых ученых Академии Наук Республики Таджикистан, посвященной 50-летию АН РТ». Душанбе - 2001. С. 17-18.
3. Халиков Д.Х., Горшкова Р.М., Авлоев Х.Х., Мухиддинов З.К. Влияние кислотности раствора на гидролиз протопектина подсолнечника // Материалы республиканской конференции: «Достижения в области химии и химической технологии»: Душанбе, 2002.-С.122-127.
4. Халиков Д.Х., Авлоев Х.Х., Горшкова Р.М., Мухиддинов З.К., Тешаев Х. Влияние фонового электролита на гидролиз протопектина подсолнечника. // Химия природ, соединений.-2002-№2.-С. 118-120.
5. КЪаНкоу О.КЪ., МикЪЫшоу 2.К., Аулоу КЪ.КЪ., ОогЪкоуа К.М., КЪаПкоуа 8. 1пЯиепсе о!" асМу оп зипЯочуегз ргоюресип Ъуслгоуя18 ап! ш1Сгое1ешеп{ сотрозкюп оГ 118 прослис18//51Ъ 1п1егпаюпа1 Зутрозшт оп гЪе СЪегтйгу оГ №1га1 Сотроипск, Мау 20-23, 2003, ТазЪкеШ, ШЪек1з1ап, р. 247.
6. Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Авлоев Х.Х., Горшкова Р.М., Халикова С. Влияние кислотности раствора на гидролиз протопектина подсолнечника и микроэлементный состав продуктов реакции. // Реферативный сборник непубликуемых работ НПИЦентра РТ- Вып.01.2004.№ 12(1633).-6 с. -Деп. В НПИЦентре 14.04.2004 г.

