

2000-35

На правах рукописи

**АБДУСАМИЕВ ФАЗЛИДИН ТАДЖИДИНОВИЧ**

**ГИДРОЛИЗ ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ  
ПОДСОЛНЕЧНИКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КИСЛОТНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ**

02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

ДУШАНБЕ - 2000

Работа выполнена в лаборатории "Химия высокомолекулярных соединений"  
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Научные руководители: Доктор химических наук,  
чл.-корр. АН Республики Таджикистан,  
профессор ХАЛИКОВ Д.Х.  
Кандидат химических наук, ведущий  
научный сотрудник МУХИДДИНОВ З.К.

Официальные оппоненты: Доктор химических наук Ахмедов Х.М.  
кандидат химических наук, ведущий  
научный сотрудник Махкамов К.М.

Ведущая организация: Институт физиологии растений и  
генетики АН Республики Таджикистан

Защита состоится 05 апреля 2000г. в 11.00 часов на заседании  
диссертационного совета К 013.02.02. по защитам диссертаций на соискание  
ученой степени кандидата наук при Институте химии им. В.И. Никитина АН  
Республики Таджикистан по адресу: 734063г. Душанбе – 63, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: guli@academy.td.silk.org

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

Автореферат разослан 03 марта 2000 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



КАСЫМОВА Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В последнее десятилетие особый интерес вызывают полимерные гидрогели, которые благодаря своей способности удерживать большое количество воды, проявляют комплекс уникальных физико-механических свойств, существенно отличающихся от свойств исходной полимерной матрицы. Одним из перспективных природных объектов для создания водонабухающих систем являются пектиновые вещества, которые уже сейчас имеют многочисленные области практического применения. Характерной особенностью этих систем является студнеобразование, что обуславливает широкое применение пектиновых веществ, в пищевой, масложировой и кондитерской отраслях промышленности. В медицине они используются для удаления тяжелых и токсических металлов из желудочно-кишечного тракта, при лечении желчнокаменной болезни, в качестве макромолекулярной терапевтической системы и т.д. В биотехнологии пектиновые вещества могут быть использованы для концентрирования и очистки биологических объектов.

В связи с широким практическим применением актуальной является разработка фундаментальных основ и технологии получения пектиновых веществ из различных растительных ресурсов. В связи с этим, помимо традиционных сырьевых ресурсов - цитрусовых корок и яблочных выжимок, перспективной является корзинка подсолнечника, образующаяся в многотонажном количестве при производстве подсолнечного масла. Переработка вторичных ресурсов подсолнечника в пектин, способствует также решению экологической проблемы в масложировой отрасли промышленности. Несмотря на важность поставленной проблемы, на сегодняшний день практически отсутствуют научнообоснованные разработки и рациональная технология получения пектина из подсолнечника. Поскольку гелеобразующие свойства пектиновых веществ существенно зависят от их химической и молекулярной структуры в лаборатории "Химия высокомолекулярных соединений" Института химии им. В.И. Никитина АН Республики

Таджикистан в течение ряда лет проводятся целенаправленные исследования физико-химических основ кислотного гидролиза протопектинов, в том числе протопектина корзинки подсолнечника.

**Цель и задачи исследования.** Основная цель диссертационной работы - изучение кинетики гидролиза протопектина (ПП) подсолнечника (*Helianthus annuus L.*) под действием кислотно-солевой системы и использование полученных результатов для разработки технологической схемы получения пектиновых веществ (ПВ). В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- Изучение кинетики гидролиза ПП подсолнечника под действием кислотного катализатора, фракционирование раствора гидролизата и установление моносахаридного, микроэлементного и макромолекулярного составов полученных веществ.
- Изучение воздействия ионной силы раствора на кинетику кислотного гидролиза подсолнечника и установление их роли в формировании химической и молекулярной структуры фракции ПВ.
- Определение кинетических параметров распада протопектина корзинки подсолнечника под действием кислотного и кислотно-солевого катализаторов и использование их для оптимизации процесса гидролиза, приводящего к получению целевого продукта, имеющего необходимые физико-химические показатели в соответствующих условиях существующих нормативных документов и разработка технологической схемы производства.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Разработка и опытно-промышленное испытание полимерных систем на основе производных этинилпиперидола и пектиновых веществ». (Номер госрегистрации 000000356 от 15.03.96г.).

**Научная новизна работы.** По данным кинетики кислотного гидролиза и моносахаридного состава трех выделенных фракций - микрогели

(МГ), ПВ и олигосахаридов (ОС) - установлено, что распад ПП корзинки подсолнечника описывается последовательной мономолекулярной реакцией первого порядка: ПП - МГ - ПВ - ОС. Полученные результаты использованы для расчета значения константы скорости реакции распада связей в ПП, образованных остатками кислых и нейтральных моносахаридов, которые позволяют целенаправленно вести гидролиз и получить ПВ с заранее заданными свойствами.

Впервые проведен кислотный гидролиз ПП корзинки подсолнечника в широкой области изменения ионной силы раствора и показано возрастание скорости реакции, в этих условиях, до 2,5 раза. Установлена существенная роль противоиона кислоты в ускорении процесса распада ПП.

Разработан способ освобождения пектиновых веществ от тяжелых и токсических элементов, регулированием условий гидролиза и мембранной ультрафильтрацией раствора гидролизата. Предложены технологические схемы производства ПВ, как в кислой среде, так и в кислотно-солевой системе.

По данным содержания ионов кальция в МГ и его характеристической вязкости в образцах освобожденных от первого, показана стабилизирующая роль этого металла в сохранении нативной структуры ПП в выделенных фракциях. Продемонстрировано снижающее действие соли на молекулярные массы получаемых пектинов, что обусловлено удалением металла из матрицы полимера и переходом фракции из сетчатой в линейную структуру.

**Практическая значимость работы.** Использование вторичных ресурсов подсолнечника в качестве пектинсодержащего сырья и демонстрация возможности получения высококачественного гелеобразующего продукта на их основе расширяет круг природных источников для создания новых полимерных гидрогелей, которые могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве желирующих агентов, макромолекулярных терапевтических средств, сорбентов и т.д.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 9-и публикациях, включающих 3-и тезиса докладов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на XXXI-ом Международном конгрессе по спектроскопии (Анкара, 1999г.); на 5-м Международном симпозиуме ученых тюрко-язычных стран «Полимеры и полимерные композиты» (Алматы, 1999г.); на Международном симпозиуме «Наука о полимерах на пороге XXI века» (Ташкент, 1999г.); на Международной научно-практической конференции «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, 1998г.); на научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 1100-летию государства Саманидов (Душанбе, 1999г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследования и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, иллюстрирована 28 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы включает 111 наименований. Литературный обзор – составляет первую главу диссертации, где приводится анализ исследований отечественных и зарубежных ученых по рассматриваемым проблемам в период 1985 – 1998гг.

В экспериментальной части приведены характеристики исходного сырья, методики гидролиза и анализа компонентов получаемых веществ.

В третьей главе приводятся результаты исследования и их обсуждение.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обычных условиях гидролиза протопектина (ПП) растительных веществ в растворе накапливаются смеси кислых и нейтральных полисахаридов, отличающихся между собой, как по первичной структуре, так и по молекулярной массе. Основная задача управления процессом гидролиза заключается в направлении реакции в сторону обогащения раствора кислыми компонентами – пектиновыми веществами. Решение этой задачи и

оптимизация процесса гидролиза во многом определяется наличием количественных данных для расчета константы скоростей распада моносахаридных остатков ПП, чему и посвящены результаты экспериментальных исследований излагаемые ниже.

#### 1. КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ПРОТОПЕКТИНА ПОДСОЛНЕЧНИКА

Для исследования были использованы измельченные образцы корзинок подсолнечника, которые обрабатывали горячей водой (85°C), при модуле 1:20, в течение 30 мин. и последующей трёхкратной декантацией. Высушенные остатки образцов корзинок подсолнечника экстрагировали этанолом или изопропиловым спиртом. Очищенную таким образом клетчатку подвергали гидролизу с помощью соляной кислоты без и с добавлением различного количества хлорида натрия при исходном значении pH = 1,2 и при объемном соотношении сырье: гидролизат 1:20 в течение различной продолжительности реакций. Растворы гидролизата отделяли от остатков клетчатки и разделяли на три фракции, путём последовательного центрифугирования при 7200 об./мин. (МГ), осаждением маточного раствора трёхкратным количеством спирта или мембранной ультрафильтрации (ПВ), и высушиванием оставшегося раствора (ОС). Для каждой фракции карбозольным методом определяли содержание звеньев ГК, газо-жидкостной хроматографией – остатки нейтральных сахаров (НС), титрометрическим и спектральным анализом – ионы кальция.

В табл.1 представлена кинетика распада ПП, выход МГ, ПВ и ОС от продолжительности гидролиза. Из табл.1, а также на рис.1 и 2 видно, что отличительная особенность данного процесса заключается в экстремальном изменении содержания МГ и его моносахаридного состава в ходе гидролиза. Видно также, что в этих же условиях с возрастанием времени гидролиза содержание ПВ и ОС постепенно увеличивается, а ПП клетчатки - снижается до нуля.

Табл. 1. Распределение моносахаридных звеньев во фракциях пектинов при различной продолжительности гидролиза.

Время гидролиза, мин.	Наименование фракции	Содержание компонентов, %										Выход	
		Rha	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	GalA	HC	Сах	Са		Влажность
15	МГ	1,130	-	0,390	0,290	0,58	0,34	14,81	2,73	17,54	0,88	1,49	22,44
	ПВ	0,420	-	0,440	-	0,77	1,98	5,11	3,61	8,72	0,42	1,04	10,22
	ОС	-	-	-	0,610	1,22	14,04	5,58	17,87	21,45	1,79	1,88	25,11
	Сумма	1,550	-	0,830	0,900	2,37	16,36	25,50	22,21	47,71	3,09	4,32	57,77
30	МГ	1,330	-	0,500	1,610	0,53	1,04	19,98	5,01	24,97	1,13	1,93	28,00
	ПВ	0,520	-	0,620	-	1,95	6,44	3,81	10,25	0,42	1,30	1,20	12,00
	ОС	-	-	-	0,700	1,63	15,09	3,60	17,62	21,22	1,29	1,91	24,44
	Сумма	1,850	-	1,120	2,310	4,21	16,95	30,00	26,44	56,44	2,84	5,14	64,44
60	МГ	2,230	0,290	0,100	0,630	0,91	1,11	30,95	5,47	36,42	1,57	2,27	39,74
	ПВ	0,310	0,082	0,290	-	2,68	0,36	7,63	3,71	11,34	0,45	1,45	13,25
	ОС	1,570	4,150	1,300	1,990	2,03	5,60	3,85	16,64	20,29	1,42	1,81	23,50
	Сумма	4,110	4,322	1,690	2,820	5,62	7,09	42,23	25,82	68,05	3,44	5,33	76,49
90	МГ	1,760	0,290	0,030	0,620	0,69	0,72	23,90	4,13	28,03	1,32	2,57	32,89
	ПВ	0,230	0,054	0,290	-	4,14	0,32	10,84	5,03	15,87	0,62	2,15	18,67
	ОС	6,450	4,000	1,860	2,690	2,59	10,47	3,97	28,06	31,73	1,87	2,24	35,53
	Сумма	8,460	4,344	2,180	3,310	7,42	11,51	38,41	37,22	75,63	3,81	6,96	87,09
120	МГ	1,300	0,290	0,020	0,500	0,56	0,83	26,22	3,30	29,52	1,33	1,70	31,55
	ПВ	0,220	0,049	0,110	-	2,94	0,35	16,43	3,67	20,10	0,83	2,50	23,55
	ОС	6,450	2,060	1,160	2,010	2,23	9,87	4,64	23,78	28,42	1,72	2,34	32,53
	Сумма	7,970	2,399	1,290	2,510	5,73	10,85	47,29	30,75	78,04	3,88	6,54	87,63
150	МГ	0,740	0,220	-	0,100	0,31	0,39	16,92	1,76	18,68	0,85	1,22	20,69
	ПВ	0,170	0,067	0,300	-	4,14	0,20	23,30	4,88	28,18	0,89	3,19	32,00
	ОС	7,320	1,550	0,870	1,540	2,28	12,56	6,05	25,92	31,97	2,53	2,58	37,82
	Сумма	8,230	1,837	0,970	1,640	6,73	13,15	46,27	32,56	78,63	4,27	6,99	90,51
180	МГ	0,360	0,380	-	-	0,52	0,18	22,85	1,44	24,29	1,11	1,65	27,50
	ПВ	0,230	0,123	0,450	-	2,32	0,17	15,52	3,29	18,81	0,88	2,27	21,60
	ОС	8,290	1,080	0,310	1,620	1,41	18,91	7,19	31,62	38,81	1,97	2,21	42,74
	Сумма	8,880	1,583	0,760	1,620	4,25	19,26	45,56	36,35	81,91	2,85	6,13	91,84

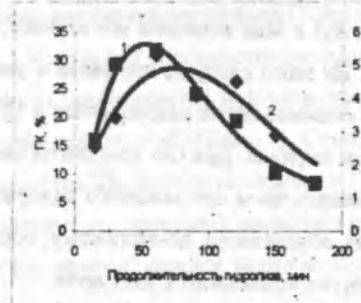


Рис. 1. Зависимость содержания ГК (1) и суммы HC (2) в МГ от продолжительности гидролиза ПП корзинки подсолнечника. pH=1,2; T=85°C.

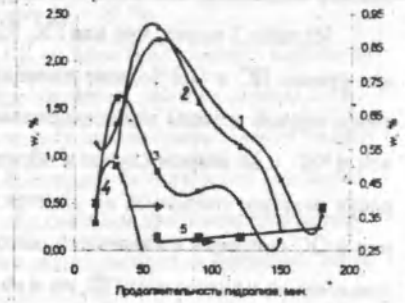
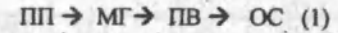


Рис. 2. Изменение содержания звеньев (w) нейтральных моносахаридов в составе МГ в зависимости от продолжительности гидролиза. 1-Rha; 2-Gal; 3-Man; 4-Xyl; 5-Ara. pH=1,2; T=85°C.

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 уравнение (1), для обработки полученных данных использовали следующие, известное уравнение, выведенные для описания кинетики последовательной реакции первого порядка:

$$w_{max(MG)} = \frac{a}{1-r} (e^{-\frac{nr}{t}} - e^{-\frac{nr}{t_{max}}}) \quad (2)$$

$$K_1 = \ln \frac{r}{r-1} \cdot t_{max} \quad (3)$$

$$K_2 = rK_1 \quad (4)$$

По экспериментальным значениям максимальных выходов компонентов в МГ ( $w_{max}(MG)$ ), соответствующие им продолжительности гидролиза  $t_{max}$  (Рис. 1 и 2) и величина «а», рассчитанная суммированием содержания компонента во всех фракциях в области плато (Табл.1), используя системы уравнения (2-4), методом компьютерного анализа, была подобрана

величин «г», удовлетворяющие равенство (2), что дала возможность рассчитать численные значения  $k_1$  и  $k_2$  (табл.2).

Из табл.2 видно, что для ГК, Rha, Xyl и Man величина «г» меньше, а для суммы HC и Gal больше единицы. Из этого следует, что связи с участием первой группы моносахаридных остатков легче разрушаются в ПП, чем в МГ, а во втором случае в обратном порядке. Для Glc константы скорости реакции гидролиза не удается оценить из-за его высокого содержания в ОС напротив ожидаемого, которая обусловлена, по-видимому, образованием их не только из ПП, но и из других компонентов клетчатки.

Табл. 2. Параметры уравнений 2-4 для МГ и его моносахаридных составляющих

Наименование	$\omega_{max}$ , %	$t_{max}$ , мин	$a$ , %	$g$	$10^4 k_1$ , сек <sup>-1</sup>	$10^4 k_2$ , сек <sup>-1</sup>
МГ	37,500	60,00	100,00	0,9620	2,83	2,72
HC	4,900	75,00	32,54	4,2560	0,99	4,21
ГК	26,940	65,81	41,80	0,2302	4,83	1,11
Rha	2,057	67,30	4,73	0,7007	2,94	2,06
Rha	2,230	60,00	4,73	0,5795	3,60	2,09
Xyl	0,500	26,52	1,17	0,7290	7,33	5,34
Gal	1,113	50,00	3,00	0,9830	3,36	3,30
Gal	0,922	55,00	3,00	1,4055	2,54	3,58
Glc	1,075	61,20				
Xyl	0,510	26,52	1,17	0,6970	7,49	5,22
Man	1,620	36,50	2,14	0,1134	11,21	1,27
Man	0,830	61,20	2,14	0,8960	2,88	2,58
Man	0,680	102,50	2,14	1,3230	1,41	1,86

Для Rha, Gal, Man на графике зависимости выхода от времени гидролиза имеются по два и три максимума с соответствующими значениями  $\omega_{max}$ ,  $t_{max}$  и  $g$  (Табл. 1, Рис.2). Если для Rha и Gal величины «г» незначительно отличаются между собой, то для Man соответствующие величины «г» получаются меньше и больше единицы. Это означает, что остатки Man, как в ПП, так и в МГ находятся, по крайней мере, в двух энергетических состояниях и с разной скоростью подвергаются гидролизу. Из рис. 2 следует, что остатки Aga в МГ практически не подвергаются гидролизу, а возрастание его доли в ходе реакции, также как и для ГК, происходит за счет снижения содержания других нейтральных моносахаридов. Перечисленные процессы приводят к тому, что содержание ГК в составе МГ фактиче-

ски стабилизируется, и достигает величины более 80 % при продолжительности процесса около 1 часа. При этом неизменным остается также и степень этерификации звеньев ГК на уровне 52 – 57 %.

Состав ПВ обогащается звеньями ГК на всем протяжении гидролиза, достигая максимальной величины в конце процесса, так и не доходя до величины равной в МГ (Табл. 1). С увеличением продолжительности гидролиза состав ПВ, наряду со звеньями ГК обогащаются остатками арабинозы и ксилозы, что позволяет заключить об образовании арабиноксилогалактурона, причем остатки ксилозы, скорее всего, входят в боковую часть макромолекулы.

Фракции ОС содержат в основном низкомолекулярные осколки нейтральных полисахаридов. Естественным следствием суммарного процесса гидролиза является обогащение фракции ОС низкомолекулярными остатками, главным образом, нейтральных сахаров (Табл. 1).

Таким образом, полученные экспериментальные данные по качественному и количественному составу продуктов распада протопектина свидетельствуют о возможности широкого регулирования физико-химическими свойствами получаемых пектиновых веществ подсолнечника под действием кислотного катализатора.

## 2. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Одним из основных параметров пектинов, благодаря которому они приобретают гелеобразующие свойства, является молекулярная масса (ММ) или эквивалентная ей величина характеристической вязкости  $[\eta]$ . В литературе имеются многочисленные уравнения, связывающие величины  $[\eta]$  с ММ. Однако, данные различных авторов, полученные даже для пектинов, из одних и тех же источников, не всегда соответствуют друг другу. Можно предположить, что основной причиной такого поведения ПВ является наличие в них микроэлементов различной природы, которые, образуя

с карбоксильными группами ПВ межмолекулярные связи, способствуют формированию трехмерной структуры различного уровня. Среди элементов, способствующих этому процессу, особое место занимают ионы кальция, магния и алюминия. Состав и содержание этих элементов зависит от источника получения ПВ. Протопектины подсолнечника и свекловичника традиционно относятся к источникам с богатым содержанием тяжелых и токсических элементов, и разработка способа освобождения от них представляет собой отдельную технологическую задачу.

Для анализа микроэлементного состава пектинов, полученных из корзинок подсолнечника (ПКП), соответствующие образцы подвергались озонированию. Для сравнения использовался также пектин (ЯП), полученный в аналогичных условиях из яблочной выжимки. Состав и структура ЯП установлены методами газожидкостной хроматографии и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Полученные данные полностью совпадали с результатами, ранее полученными Д.Х. Халиковым и З.К. Мухиддиновым.

По данным спектрального анализа показано, что содержание всех элементов в обоих видах пектинов, в целом, находится в соответствии с медико-биологическими требованиями и санитарными нормами. При сравнении ПКП и ЯП обращает внимание содержание в них элемента кальция. Видно, что (Табл. 1) в ПКП содержание  $\text{Ca}^{2+}$  доходит до 4%, в то время как для ЯП, эта величина не превышает 0,1%. Количество ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в ПКП примерно на порядок меньше, чем  $\text{Ca}^{2+}$ , а в ЯП содержание этих элементов находится на одинаковом уровне. Содержание тяжелых элементов, таких как Pb (Норма -  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ), Cd (Норма -  $1 \cdot 10^{-5}\%$ ), Cu (Норма -  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ), Zn (Норма -  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ), в обоих видах пектинов также укладывается в рамках нормативных документов, а Cd и Hg (Норма -  $1 \cdot 10^{-5}\%$ ) - за пределами уровня чувствительности спектрального прибора. Мышьак (Норма -  $5 \cdot 10^{-5}\%$ ) в ЯП не обнаруживается, а в ПКП превышает допустимую дозу, что ставит задачу необходимости проведения дополнительной разработки по снижению уровня этого металла. Эта задача успешно решена на-

ми, путем проведения гидролиза ПП корзинок подсолнечника в кислотно-солевой системе и последующей очисткой раствора гидролизата ультрафильтрацией (См. раздел 3).

Учитывая высокое содержание ионов кальция в ПКП в данной работе, для получения воспроизводимых результатов при измерении величины  $[\eta]$ , проводили связывание ионов кальция трилоном Б из МГ и ПВ, с последующим удалением комплекса из раствора мембраной фильтрацией. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора хорошо укладывается в прямолинейную зависимость, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2 > 0.95$ ). Результаты представленные на рис. 3 указывают на то, что величина  $[\eta]$  пектиновых компонентов МГ, при гидролизе, остается постоянной равной  $2,126 \pm 0,067$ .

Для объяснения полученных результатов необходимо учитывать, что

ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в ПП образуют межмолекулярные связи с карбоксильными группами полигалактуроновой кислоты с образованием трехмерной структуры. Принимая во внимание неоднородность пектиновых макромолекул по моносахаридному составу, следует утверждать, что реакция гидролиза протекает более интенсивно на участках полимерных цепей богатых остатками нейтральных сахаров. При этом осколки

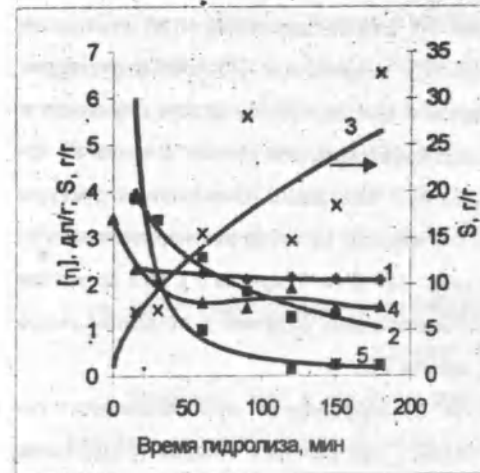


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) МГ (1), ПВ (2), степени набухания (S) МГ (3) и остатков клетчатки (4), а также коэффициента Хаггинса (K') (5) от продолжительности гидролиза ПП корзинок подсолнечника. pH=1,2; T=85°C.

—жели ПП с высоким содержанием галактуроновой кислоты, к тому же стабилизированные межмакромолекулярными связями, посредством ионов кальция, переходят в раствор в нативном состоянии и остаются практически неизменными до конца процесса гидролиза. Это не исключает возможность распада оставшихся в МГ привитых цепей из остатков нейтральных сахаров. Именно поэтому, состав МГ при гидролизе обогатится (Табл. 1) звеньями галактуроновой кислоты (Gal A > 80%) и остается неизменным значение  $[\eta]$  (Рис.3, прямая 1.), которое указывает на существенную роль остатков Gal A в определении величины характеристической вязкости. Косвенным подтверждением сказанного служит резкое снижение константы Хаггинса для МГ в начальный период реакции гидролиза и фактически неизменная ее величина в последующий период реакции (Рис.3, кривая 5.). Важно, что за период реакции величина  $K'$  от значения больше единицы снижается до менее чем 0,5, что свидетельствует об изменении качества растворителя от «плохого» к «хорошему». Поскольку растворитель в обоих случаях остается одним и тем же, происходящие изменения в поведении полимера подтверждают вышесказанное предположение об изменении моносахаридного состава МГ. Благодаря изменению структуры МГ в ходе реакции гидролиза и улучшению качества растворителя происходит возрастание степени набухания МГ (Рис. 3, кривая 3.), в то время как из-за снижения доли кислых моносахаридных остатков в исходном сырье его набухаемость падает (Рис.3, кривая 4).

Пектиновые вещества, из-за неоднородности моносахаридного состава и высокого содержания звеньев нейтральных сахаров (содержание GalA=50-60%), в большей степени подвергаются воздействию гидролизующих агентов, чем МГ. В результате происходит снижение доли нейтральных сахаров или возрастание содержания GalA на 10-15%, уменьшение количества ионов  $Ca^{2+}$ , примерно на 25% (Табл. 1) и снижение величины  $[\eta]$  (Рис.3, кривая 2.). В области исследованных продолжительностей процесса, последний параметр описывается логарифмическим уравнением

$[\eta] = -1,2022 \ln(t) + 7,2903$ , при коэффициенте корреляции равным  $R^2 = 0,9685$ . Из этого следует, что в начальный период гидролиза величина  $[\eta]$  принимает значение 7,290, а после продолжительности реакции в 180 минут снижается до 1,047 дл/г, что соответствует уменьшению величины  $[\eta]$  в 7 раз! Полученные данные указывают на стабилизирующую роль ионов кальция в сохранении нативной структуры ПВ и возможность получения высококачественного пектина последующим удалением этих ионов.

Вышепредставленные результаты легли в основу разработанных нами двух видов технологических схем. В первой предусматривается получение МГ и ПВ в виде отдельных конечных продуктов. По второй схеме, МГ из сетчатого полимера превращается в линейный, путем удаления ионов кальция с помощью трилона Б и, последующей мембранной очисткой в виде отдельного продукта получают объединенную фракцию ПВ.

Таким образом, основные параметры ПВ - моносахаридный состав, содержание кальция и молекулярная масса линейных цепей, тесно взаимосвязаны между собой и для каждого их сочетания соответствует определенная структура конечного продукта. Это дает возможность путем тонкого регулирования процесса гидролиза получить пектиновые вещества с заданными физико-химическими характеристиками.

### 3. ДЕЙСТВИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА ГИДРОЛИЗ ПРОТОПЕКТИНА ПОДСОЛНЕЧНИКА

Известно, что в кислотно-основном катализе ускорение реакции процесса происходит не только под действием кислоты и основания, но и ему способствуют анионы, молекулы недиссоциированных кислот и оснований, а также молекулы воды. Поэтому скорость реакции при данной концентрации реагирующих веществ равна сумме скоростей, обусловленных активностью всех катализирующих частиц. Согласно этому предположению, полная скорость каталитической реакции будет равна сумме скоростей, обусловленной действием каждого из катализаторов:



$$\vartheta = k_H [H_2O^+] + k_A [A^-] + k_M [HA] + k_{OH^-} [OH^-] + k_W [H_2O] \quad (5)$$

Для учета действия воды введем обозначение

$$\vartheta_0 = k_H [H_2O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_W [H_2O] \quad (6)$$

Тогда

$$\vartheta = \vartheta_0 + k_A [A^-] + k_M [HA] \quad (7)$$

или

$$\vartheta = \vartheta_0 + (k_A + k_M \frac{[HA]}{[A^-]}) [A^-] \quad (8)$$

Как видно из уравнения (8), скорость реакции гидролиза линейно изменяется с повышением концентрации соли, дающей анион  $A^-$ . Исследование действия хлористого натрия на гидролиз ПП корзинки подсолнечника изучалось при  $pH = 1,2$ ; температуры  $85^\circ C$ , изменяя концентрацию  $NaCl$  от нуля до 2 г-экв/литр, при продолжительности процесса 60 мин. (Шифр образцов - КП-60). Последний параметр был выбран исходя из того, что в этой области, в отсутствие низкомолекулярной соли, наблюдается макси-

мальный выход практически всех компонентов МГ (Табл. 1).

На рис. 4 приводится зависимость выхода МГ, ПВ и ОС при различных концентрациях хлористого натрия, из которого следует, что с ростом концентрации  $NaCl$  выход ПВ закономерно увеличивается, в

то время как для МГ и ОС значение этого параметра снижается. Одной из основных причин такого влияния низкомолекулярной соли на выход МГ,

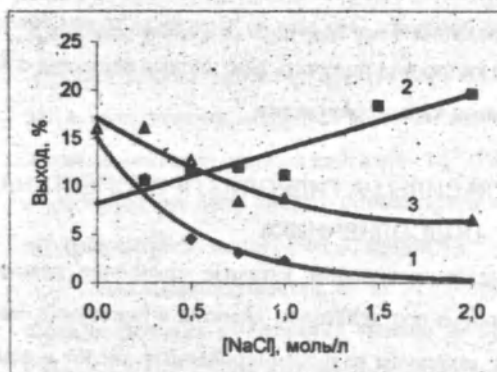


Рис. 4. Зависимость выхода МГ (1), ПВ (2) и ОС (3) от концентрации хлорида натрия в растворе гидролизата.  $pH=1,2$ ;  $T=85^\circ C$ . Время гидролиза 60 мин.

по-видимому, является разрушение межмолекулярных мостиков, образованных ионами кальция и превращения МГ в ПВ. Снижение выхода МГ и ОС с ростом концентрации  $NaCl$  в целом приводит к значительному увеличению выхода ПВ. На рис. 5 представлена зависимость скорости образования ПВ от концентрации хлористого натрия. В полном согласии с уравнением 8, представленная зависимость укладывается в прямолинейную зависимость и, в исследованной области концентрации  $NaCl$ , скорость реакции гидролиза ПП возрастает примерно в 2,5 раза. По величине отрезка на оси ординат, пересекемой прямой линией и ее наклона были рассчитаны величина  $\vartheta_0$  и выражение  $(k_A + k_M \frac{[HA]}{[A^-]})$  находящееся в скобке уравнения 8, соответственно равные 2,1750 и 1,5817 при коэффициенте корреляции - 0,8581. Учитывая, что в данной работе в качестве катализатора использовалась соляная кислота, второй член выражения находящегося в скобке, практически можно не принимать во внимание, поскольку концентрация недиссоциированных молекул  $HCl$ , из-за их высокой степени диссоциации,

в растворе незначительна. Поэтому величина наклона прямой линии в зависимости величины скорости от концентрации  $NaCl$  в первом приближении дает величину константы скорости реакции гидролиза ( $k_A = 1,5817$ ), происходящего под действием аниона хлора.

Таким образом, наряду

с кислотой, в ускорение реакции гидролиза ПП определенный вклад могут внести и анионы низкомолекулярной соли. Благодаря каталитической активности противоиона открывается дополнительная возможность в регу-

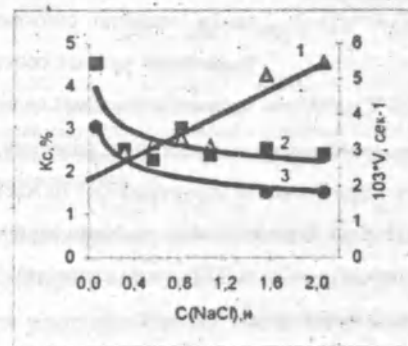


Рис. 5. Действие  $NaCl$  на скорость образования ПВ (1) и величину  $K_s$  для ПВ (2) и МГ (3).

лировании процесса гидролиза и формировании структурных параметров компонентов пектиновых веществ.

Действие низкомолекулярной соли при гидролизе ПП подсолнечника проявляется, не только на изменение выхода и увеличение общей скорости процесса, но и на величину кислотного числа в МГ и ПВ. С увеличением продолжительности процесса величина  $K_c$  в МГ снижается (рис. 5) и, как следствие этого значение  $K_c$  в нем увеличивается.

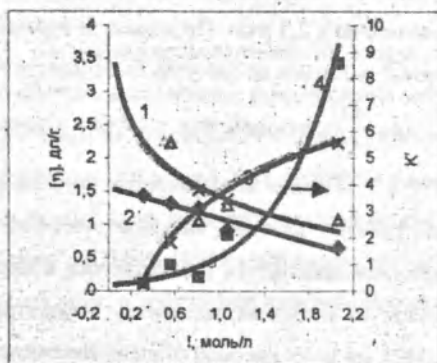


Рис. 6. Действие NaCl на характеристическую вязкость (1,2) и константу Хаггинса (3,4). МГ-1,3; ПВ-2,4.

С ростом ионной силы снижается характеристическая вязкость, как МГ, так и ПВ (Рис.6). Если для МГ и ПВ при отсутствии хлористого натрия и в прочих равных условиях, величина  $[\eta]$  составляет 2,2 и 2,5 дл/г (Рис. 3.), то в присутствии NaCl эти величины почти линейно снижаются до величин равных соответственно 1,1 и 0,7 дл/г (Рис.6.). Одной из причин снижения величин  $[\eta]$  является уменьшение молекулярной массы пектина из-за удаления ионов кальция, и как следствие этого, превращение структуры ПВ из частичной сетчатой в линейную. Следует также отметить, что снижение величины  $[\eta]$  может быть связано и с компактизацией цепи ПВ, о чем свидетельствует увеличение величины параметра Хаггинса ( $K'$ ) (Рис. 6.).

Таким образом, добавление низкомолекулярной соли в раствор при кислотном гидролизе ПП подсолнечника приводит к существенному увеличению скорости процесса, изменяя при этом молекулярные и структурные параметры соответствующих продуктов распада.

С ростом ионной силы снижается характеристическая вязкость, как МГ, так и ПВ (Рис.6). Если для МГ и ПВ при отсутствии хлористого натрия и в прочих равных условиях, величина  $[\eta]$  составляет 2,2 и 2,5 дл/г (Рис. 3.), то в присутствии NaCl эти величины почти линейно снижаются до величин равных соответ-

#### 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРА ГИДРОЛИЗАТА ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ.

При очистке и концентрировании растворов гидролизата, как правило, основное внимание уделяется освобождению ПВ от нейтральных низкомолекулярных олигосахаридов. Кроме них, возникает необходимость освобождения ПВ от тяжелых и токсических элементов, а также ионов кальция, имеющих особенно в больших количествах в ПВ, получаемых из корзинки подсолнечника. В настоящей работе для этой цели нами использована плоская ультрафильтрационная мембрана УФМ-50т, имеющая размер пор около 50нм. и производительность по воде около 0,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин).

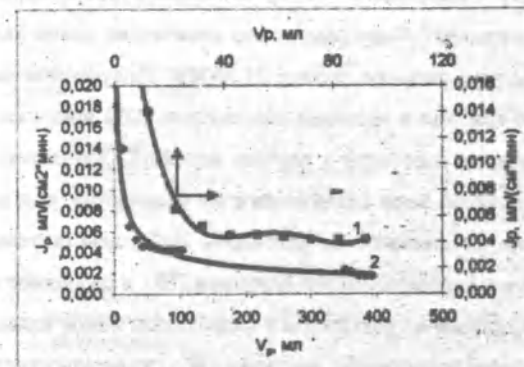


Рис. 7. Производительность мембраны УФМ-50т при ультраfiltrации гидролизата корзинки подсолнечника начальный период (1) и при ультраfiltrации до 80% исходного раствора.

При замене воды на раствор гидролизата, производительность мембраны резко уменьшается. На рис. 7 показаны кривые изменения производительности пер-

мембрата в начале процесса (1) и в области ультраfiltrации, охватывающей до 80% объема (2) исходного раствора.

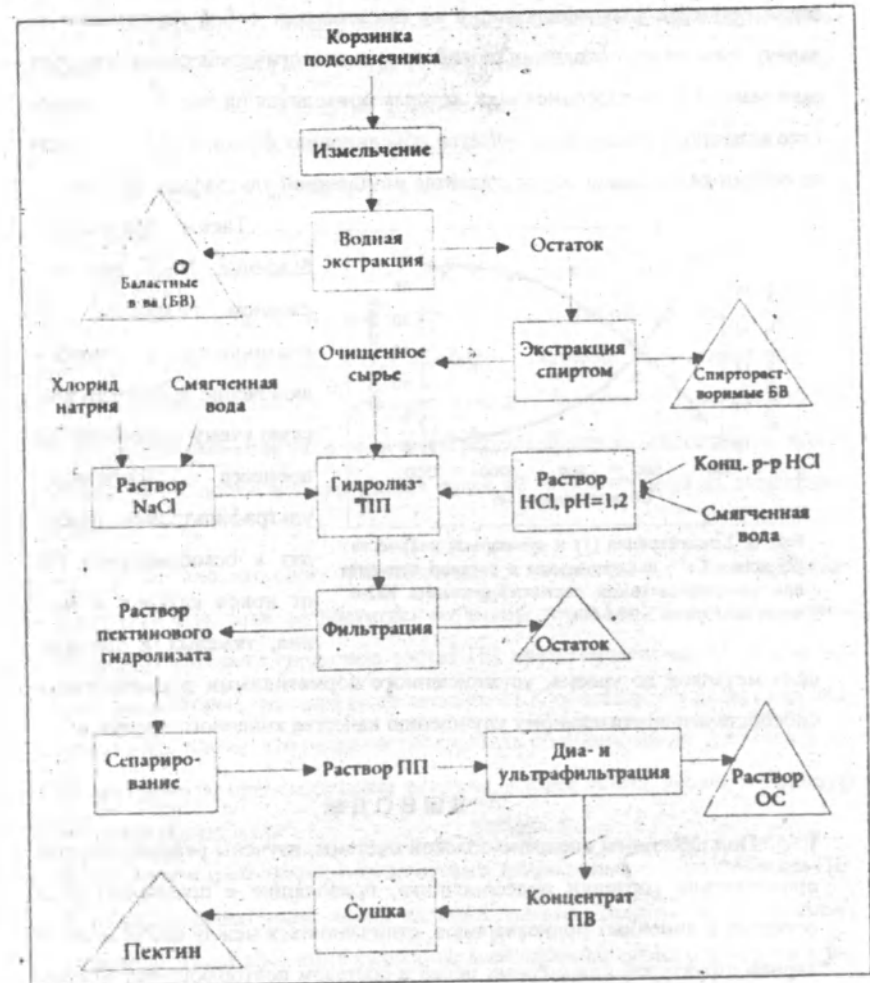
Видно, что производительность мембраны с ростом продолжительности ультраfiltrации сначала резко снижается, а затем стабилизируется практически на постоянном уровне до образования набухшего геля на поверхности мембраны. При последующем добавлении 2н раствора NaCl происходит растворение набухшего ПВ и процесс ультраfiltrации протекает при значениях производительности мембраны более высоких, чем в конце предыдущего, но ниже, чем первого. При ультраfiltrации проис-

ходит переход ионов кальция из исходного раствора в раствор пермеата, но этот процесс не завершается при однократной фильтрации. С увеличением кратности ультрафильтрации, в растворе пермеата происходит снижение концентрации ионов кальция, а его суммарный выход при этом увеличивается (Рис. 8). По данным выхода ионов кальция в пермеат была построена полулогарифмическая зависимость обратных величин числа молей ионов кальция от объема фильтрата, которая достаточно хорошо укладывается в прямую линию, описываемую уравнением  $y = 286,51x - 3,1764$  при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0,9979$ . Путем экстраполяции полученной зависимости к величине  $x = 0$ , по значению отрезка, пересекаемого прямой на оси ординат, было рассчитано количество ионов кальция, имеющих в исходном растворе, равное 23,96 мэкв. Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях опыта около 82% ионов кальция из раствора гидролизата переходят в раствор пермеата. Это означает, что ионы кальция, по крайней мере значительное их количество, под воздействием ионной силы, создаваемой 2н раствором NaCl, действительно переходит из связанного с карбоксильными группами ПВ, в свободное состояние. То, что для удаления из пектинового гидролизата ионов кальция необходимо многократное промывание раствора ПВ, свидетельствует о существовании динамического равновесия между связанными и свободными ионами кальция. По мере снижения концентрации свободных ионов кальция в результате ультрафильтрации, в растворе гидролизата происходит сдвиг равновесия в сторону освобождения их из матрицы ПВ.

Наряду с ионами кальция под действием ионной силы при гидролизе ПП и последующей мембранной очисткой по сравнению с кислотным гидролизом снижается содержание всех ионов - магния более чем на порядок, свинца - 3-5 раза. Мышьяк, цинк, кадмий и ртуть, в пределах чувствительности спектрального метода, вообще не обнаруживаются.

Эти результаты, несмотря на незначительную скорость ультрафильтрации через мембраны УФМ-50н, демонстрируют преимущество

Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения пектиновых веществ в кислотно-солевой системе.



выбранного подхода, который принципиально решает вопрос очистки пектиновых растворов от балластных веществ. Выбор мембраны и оптимизация процесса ультрафильтрации не представляет собой неразрешимую задачу. Исходя из этого, нами разработана технологическая схема процесса получения ПВ из подсолнечника, которая приводится на рис. 9, где в качестве конечного продукта получается объединенная фракция - ПВ, а очистка пектин-гидролизата осуществляется мембранной ультрафильтрацией.

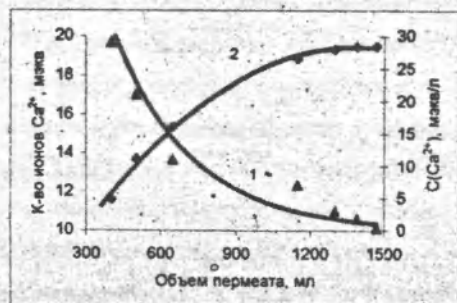


Рис. 8. Концентрация (1) и суммарное количество (2) ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , выделившихся в раствор пермеата при ультрафильтрации пектин-гидролизата КП-6 через мембраны УФМ-50г.

Таким образом, добавление  $\text{NaCl}$  при кислотном гидролизе ПП корзинки подсолнечника и включение в технологическую схему получения ПВ процесса мембранной ультрафильтрации приводят к освобождению ПВ от ионов кальция и магния, тяжелых и токсиче-

## ВЫВОДЫ

1. Под действием кислотно-солевой системы, изучены реакции распада протопектина корзинки подсолнечника, приводящие к получению ряда сетчатых и линейных полисахаридов, отличающихся между собой молекулярной структурой полимерных цепей и составом повторяющихся единиц, являющихся новым композиционным материалом с принадлежащим им комплексом физико-механических свойств.

2. По данным моносахаридного анализа изучена кинетика выхода продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника, сгруппированных в виде трех фракций - микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Показано экстремальное изменение, с ростом продолжительности реакции, выхода МГ и его отдельных составляющих, что позволило рассматривать кинетику процесса как последовательную мономолекулярную реакцию, рассчитать кинетические параметры и константы соответствующих скоростей реакции.

3. Установлено, что константы скорости распада связей образованных остатками ГК, Rha, Xyl и Man в протопектине ( $K_1$ ) больше, чем в микрогеле ( $K_2$ ), а для суммы Hc и Gal, наоборот, значение  $K_2 > K_1$ , являющегося причиной значительного улучшения качества микрогеля, в результате его обогащения звеньями перечисленных первых групп моносахаридов, в особенности ГК достигающего уровня более 80 % при степени их этерификации 52 - 57 %.

4. Показано, что состав ПВ обогащается звеньями ГК на всем протяжении гидролиза, хотя не достигает величины равной в МГ. С увеличением продолжительности гидролиза состав ПВ претерпевает сложные изменения, при которых он, наряду со звеньями ГК, обогащается остатками арабинозы и ксилозы, что позволяет заключить об образовании арабиноксилоталактуронана, причем остатки ксилозы, скорее всего, входят в боковую часть макромолекулы.

5. Изучен микроэлементный состав и гидродинамические свойства ПВ, определено содержание ионов кальция, магния, тяжелых и токсических элементов. Показано, что содержание всех перечисленных элементов в получаемых продуктах гидролиза находится на уровне допустимых санитарно-гигиенических норм. Установлена исключительная роль ионов кальция в стабилизации нативной структуры микрогеля и его устойчивости к воздействию гидролизующих агентов, о чем свидетельствует высокое зна-

чение молекулярной массы пектинов, полученных из МГ после освобождения его от ионов кальция.

6. Изучено действие ионной силы раствора на кинетику гидролиза протопектина, определен выход основных продуктов распада, рассчитаны кинетические параметры реакции. Показано, что с ростом ионной силы раствора, достигаемого добавлением хлорида натрия в реакционную смесь, скорость реакции распада ПП увеличивается до 2,5 раза, выход основного продукта реакции ПВ увеличивается до уровня более 20%, при снижении количества МГ до нулевого значения и одновременном уменьшении содержания олигосахаридов в растворе.

7. Разработан способ разделения ионов кальция и магния, а также тяжелых и токсических металлов от матрицы пектиновых веществ до уровня определяемого нормативной документацией, заключающийся в проведении кислотного гидролиза в присутствии хлористого натрия и последующей мембранной ультрафильтрацией раствора пектин-гидролизата. Предложены технологические схемы производства пектиновых веществ из подсолнечника, как в кислой среде, так и кислотно-солевой системе.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Мухиддинов З.К., Асоев М.Г., Абдусамиев Ф.Т. Химическая неоднородность пектиновых макромолекул. // Вестник Тадж. Госуниверситета, серия естественных наук. - Душанбе, 1998. - №6. - С.3-5.
2. Абдусамиев Ф.Т., Мухиддинов З.К., Халиков Д.Х. Исследование процесса тонкой очистки пектинового гидролизата. // Материалы международной научно-практической конференции «Химия и проблемы экологии», посвященной 80-летию со дня рождения Сулейманова А.С. Тезисы докладов, Часть II, Душанбе, 1998, с.22.
3. Мухиддинов З.К., Абдусамиев Ф.Т., Халиков Д.Х. Диа-ультрафильтрационная очистка и концентрирование в производстве по-

лисахаридов. // Материалы международной научно-практической конференции «Химия и проблемы экологии», посвященной 80-летию со дня рождения Сулейманова А.С. Тезисы докладов, Часть II, Душанбе, 1998, с.24.

4. Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Асоев М.Г., Абдусамиев Ф.Т. Некоторые характеристики продуктов распада протопектина подсолнечника // Химия природ. соед., -1999. - №5. - С.581-585
5. Khalikov D.Kh., Muhiddinov Z.K., Abdusamiev F.T., Avloev Kh.Kh. Separation of apples' homogalacturon and identification of its structure by the method of Spectroscopy. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI, September 5-10, 1999, Ankara-Turkey. Book of abstracts, p. 350
6. Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Авлоев Х.Х., Абдусамиев Ф.Т. Особенности гидролиза протопектина подсолнечника // The 2<sup>nd</sup> Beremzhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology. The 5<sup>th</sup> International Symposium of Scientists of Turckic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites. PROCEEDINGS. Almaty, 1999, p. 143-145.
7. Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Авлоев Х.Х., Абдусамиев Ф.Т. О гидролитическом распаде протопектина подсолнечника // «Наука о полимерах на пороге XXI века», Международный Симпозиум, Тезисы докладов, Ташкент, 1999г. с.89-90.
8. Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Авлоев Х.Х., Абдусамиев Ф.Т. Влияние параметров гидролиза на микроэлементный состав и гидродинамические свойства пектинов подсолнечника // Вестник университета, Таджикский национальный государственный университет. Душанбе, «Сино», 1999г., №1, с. 134-138.
9. Абдусамиев Ф.Т., Авлоев Х.Х., Мухиддинов З.К., Халиков Д.Х. Действие ионной силы на гидролиз протопектина подсолнечника // Докл. АН Республики Таджикистан, 1999. -Т.42. -№1.- С.67-71.