

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

МАХКАМОВ ХИЛОЛИДДИН КАХРАМОНОВИЧ

**РАСПАД ПРОТОПЕКТИНА
КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В
ПОТОКЕ ГИДРОЛИЗУЮЩЕГО
РАСТВОРА**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Доктор химических наук,
академик АН РТ, профессор
Д.Х. Халиков

Кандидат химических наук,
доцент Р.М. Горшкова

ДУШАНБЕ 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Строение молекулы пектина.....	9
1.2 Свойства пектиновых веществ	11
1.3 Основные способы гидролиз-экстракции пектиновых веществ	14
1.4 Пектиновые вещества подсолнечника	29
1.5 Получение пектиновых веществ в динамическом режиме.....	37
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.1. Сбор и подготовка исходного сырья.....	39
2.2. Характеристика реагентов и рабочих растворов	40
2.3. Гидролиз-экстракция протопектина подсолнечника в статическом режиме	40
2.4 Кислотный гидролиз протопектина (ПП) подсолнечника в динамическом режиме	41
2.5 Фракционное разделение протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме	42
2.6. Количественные методы анализа функциональных групп пектиновых веществ	42
2.7. Фотометрическое определение метоксильных групп	43
2.8. Карбазольный метод определения уронидных составляющих пектиновых веществ	44
2.9. Определение степени набухания микрогеля в воде	45
2.11. Определение содержания золы.....	46
2.12. Количественное определение содержания кальция в макромолекулах пектина	46
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	48

3.1. Сравнительные исследования распада протопектина корзинки подсолнечника в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции.	48
3.2. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора	55
3.3. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке	63
4. Энергия активации распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора	68
ВЫВОДЫ	73
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	76

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Пектиновые вещества (ПВ), как природная макромолекулярная система, находят применение в различных отраслях народного хозяйства, благодаря наличию в них полиэлектролитических свойств, обусловленных присутствием остатков галактуроновой кислоты (ГК) в полимерной цепи, которые могут находиться в свободном или этерифицированном состоянии. В первом случае, ПВ применяются, в основном, в фармацевтической промышленности для создания носителей лекарственных препаратов, и во втором – в пищевой промышленности в качестве желирующих агентов.

Другим важным параметром пектиновых полисахаридов, благодаря которому они приобретают гелеобразующие свойства, является молекулярная масса (ММ). Регулирование величины ММ и содержания звеньев ГК в составе ПВ, удовлетворяющих ту или иную потребность промышленности, является важнейшей задачей, как в научном, так и технологическом аспекте разработок. Для решения поставленных задач в лаборатории химии ВМС Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан проводилась систематическая разработка, приведшая к выделению трех, условно названных и имеющих самостоятельное применение, основных фракций – микродель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Разделение экстракта на данные фракции включено непосредственно в цикл технологического процесса. Несмотря на достигнутый значительный прогресс, в разработке имеются определенные сложности, связанные со статическим характером процесса, являющимся многоступенчатым и достаточно длительным, что приводит к ухудшению качества конечного продукта. В связи с этим является актуальной разработка научных основ и выявления механизма реакции путем изучения кинетики гидролиз-экстракции растительных протопектинов в динамическом режиме, с одновременным фракционированием целевых продуктов в потоке гидролизующего раствора.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является изучение процесса распада ПП корзинки подсолнечника в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- проведение сравнительного исследования распада ПП корзинки подсолнечника (КП) в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции;
- изучение процесса одноступенчатого распада ПП КП в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора;
- изучение реакции последовательного распада ПП КП на МГ и ПВ в динамическом режиме и количественный расчет кинетических параметров процесса в потоке гидролизующего раствора;
- количественная оценка энергии активации одноступенчатого и последовательного распада ПП на МГ и ПВ в динамическом режиме, получение общего представления о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР 0102ТД926 от 11 февраля 2011г.).

Научная новизна работы:

- Изучен распад ПП КП в статическом и динамическом режимах кислотного гидролиза. Показано, что во втором случае непрерывный ток раствора-гидролизата обеспечивает неизменность величины рН, способствуя максимально эффективному извлечению продуктов реакции из клеточной стенки растения, значительное увеличение выходов МГ и ПВ, по сравнению со статическим режимом, и улучшение качества конечного продукта – возрастание содержания ГК и СЭ.

- Предполагая равенство количества ПП КП суммарному содержанию МГ и ПВ, экспериментальные данные реакции распада ПП обработаны на основе представления общего уравнения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Оценены основные параметры соответствующего уравнения и рассчитаны константы скорости реакции в потоке гидролизующего раствора.

- По данным анализа содержания остатков ГК в МГ и ПВ, экспериментальные данные по динамическому гидролизу ПП КП обработаны на основе представления о последовательной реакции, протекающей в потоке, оценены соответствующие константы скорости химической реакции в отдельности для всех выделенных фракций. Продемонстрировано хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами расчета кинетических параметров последовательной реакции: ПП-МГ-ПВ.

- Установлена высокая корреляция логарифма констант скоростей распада ПП ($\ln k$) и последовательной реакции ПП-МГ-ПВ ($\ln k_1$ и $\ln k_2$) от обратной температуры, что позволило оценить энергии активации ($E(k)$, $E(k_1)$ и $E(k_2)$) соответствующих реакции для всех выделенных фракцией в потоке гидролизующего раствора. Обнаружена постоянство значение $E(k_1)$ при объёме выхода фракций до 200 мл (102.97 ± 0.74 кДж/моль), с последующим резким снижением и стабилизации при 11.02 ± 1.43 кДж/моль, что свидетельствует о завершении реакции распада ПП в начальной области и последующего фракционирования по механизму гель-хроматографирования продуктов распада ПП КП.

Практическая значимость работы. Полученные данные могут являться основой для создания новой технологии получения ПВ в динамическом режиме, приводящей к значительному сокращению продолжительности процесса с одновременным получением фракции с высоким содержанием ГК и оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками.

Методы исследования и использованная аппаратура. В качестве объектов исследования использовались высушенные и измельченные корзинки

подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию ПП КП в динамическом режиме (ДР) проводили в растворе HCl в колончатом экстракторе, при фиксированных значениях pH (1,05-5,6), температуры (60-95°C) и скорости потока (3-10 мл/мин). На выходе из колонки экстракт объемом 50 мл нейтрализовали гидроксидом аммония и разделяли на три фракции - условно названные микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). В статическом режиме (СР) гидролиз КП проводили в закрытой системе в течение 60 мин, при T=85°C, гидромодуле 1 : 20 и непрерывном перемешивании. Экстракт разделяли на фракции МГ, ПВ и ОС аналогично ДР.

Содержание остатков ГК определяли карбазольным методом, используя спектрофотометр. Количество свободных (Кс) и этерифицированных карбоксильных групп (Кэ), а также степень этерификации – титриметрическим методом.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения Microsoft Excel.

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты сравнительного изучения гидролиз-экстракции ПП КП в ДР и СР в зависимости от закономерности взаимосвязи выходов и качества целевого продукта от условий реакции (pH, T, скорости потока).

Описание процесса распада ПП КП на основе кинетики необратимой реакции первого порядка с использованием предположения о равенстве суммарного содержания МГ и ПВ концентрации ПП и сравнительный анализ полученных экспериментальных данных с результатами расчета.

Обработка экспериментальных данных по выходу и содержанию ГК во фракциях на основании представления о последовательном распаде ПП КП протекающего в потоке гидролизующего раствора и количественные данные по расчету и интерпретации констант химической реакции k_1 и k_2 .

Результаты оценки энергии активации процессов распада и последовательного распада ПП КП, протекающего в потоке гидролизующего раствора и изменение механизма реакции в зависимости от скорости потока.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены: на IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (г. Душанбе, 2010 г.); Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (г. Москва, 2010 г.); Республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан», посвященной «Году образования и технических знаний», 40-летию образования кафедры «Органической и биологической химии» и 80-летию образования Таджикского Государственного педагогического университета имени Садриддина Айни (г. Душанбе, 2010 г.); Международной научно-практической конференции «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» (г. Душанбе, 2010г.); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А.(г.Душанбе, 2011г.); Международной конференции «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (г.Ташкент, Республика Узбекистан, 2011г.); Второй Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования», г. Москва, 2012 г.); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (г.Звенигород, 2012г.); Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (г. Душанбе, 2013г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г.Ташкент, Республика Узбекистан, 2013г.); 10-х Нумановских чтениях «Актуальные вопросы физики и химии полимеров», посвященных 80-летию со дня рождения проф. И.Я.Калонтарова (г. Душанбе, 2013 г.); Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014» (г. Москва, 2014 г.).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура молекулы пектина

Пектин – биополимер углеводной природы, был впервые выделен Вакленом в 1790 г. фруктового сока. 40 лет спустя Браконно, изучая свойства вещества и заметив его способность образовывать гели, назвал его пектиновой кислотой (от греческого «pektos» - застывший). В 20-30 годах прошлого столетия были начаты исследования структуры пектина. Смоленским, Мейром, Марком и Хейнгленом было экспериментально доказано, что основная цепь полимерной молекулы пектина состоит из полигалактуроновой кислоты [1-3]. В это же время была установлена формула пектина (рис. 1).

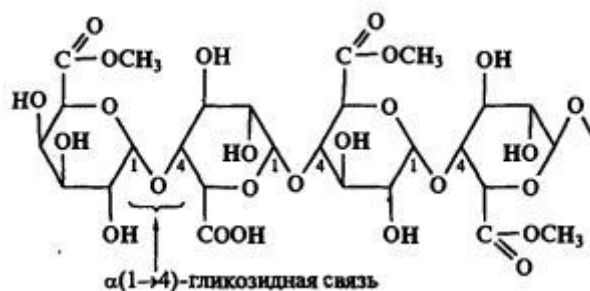


Рисунок 1. Структурная формула пектина

Неразветвленные блоки D-галактуроновой кислоты служат фундаментом пектиновой макромолекулы (рис. 2) [4]. Карбоксильные группы галактуроновой кислоты могут быть свободными или этерифицированными в различной степени. Впервые явление этерификации галактуроновой кислоты было открыто Фелленбергом при изучении присутствия метанола в винах и соках [4].

Степень этерификации не оказывает существенного влияния на строение полигалактуроновой кислоты, отличие при этом проявляется лишь в разнице содержания метоксильных групп.

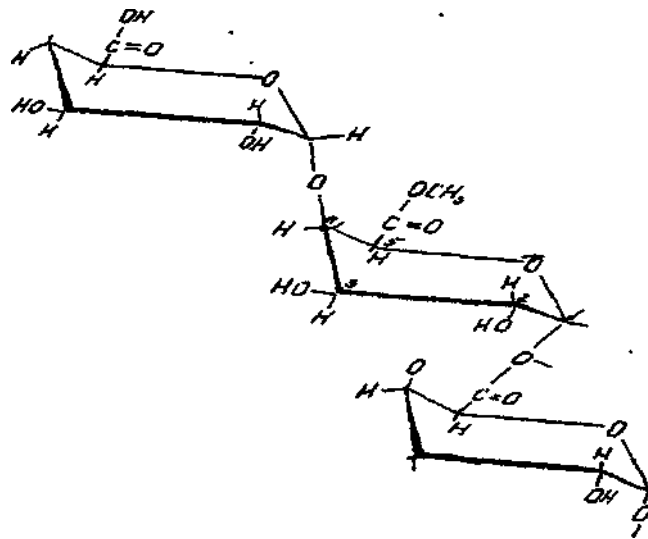


Рисунок 2. Полигалактурановая кислота

Строение пектинов отличается в зависимости от происхождения сырьевого источника. Так например, в мономерных звеньях пектиновых веществ подсолнечника, сахарной свеклы, груши, картофеля спиртовые группы ацелированы в положениях C_2 и C_3 (рис. 3).

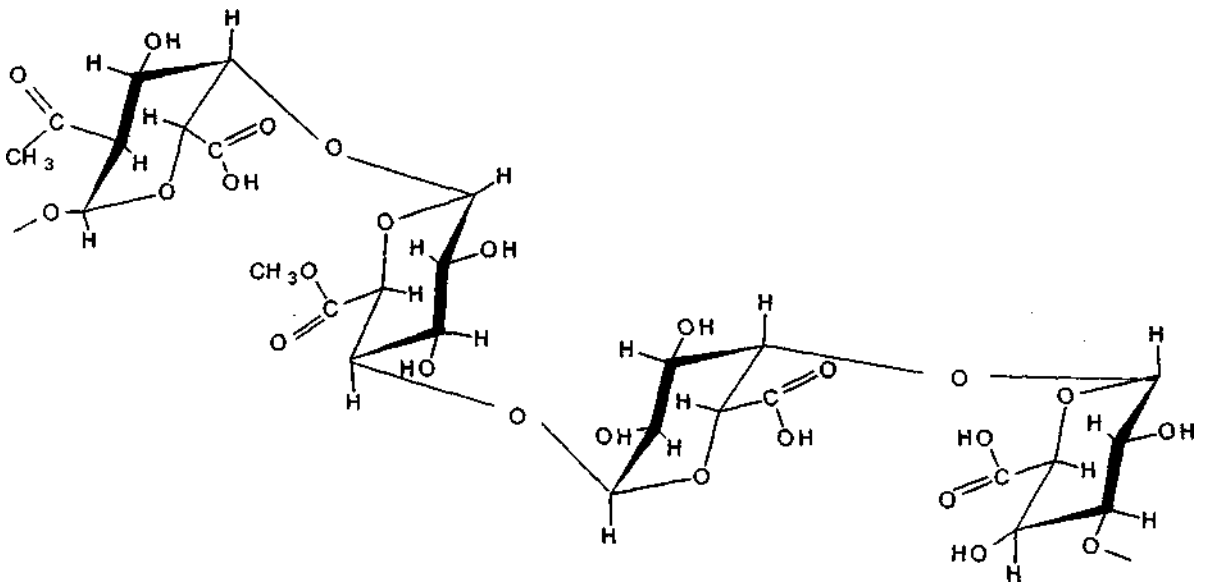


Рисунок 3. Структура ацелированной пектиновой молекулы

Позже, изучение веществ, полученных в результате деградации пектина, было установлено, что в основной цепи его макромолекулы находятся остатки рамнозы, соединенные со звеньями галактурановой кислоты при помощи α -1-2 связей [5,6].

Было установлено, что распределение рамнозы в макромолекуле пектина носит неслучайный характер. Участки молекулы, включающие рамнозу, чередуются с участками, состоящими из галактурановой кислоты (рис. 4).

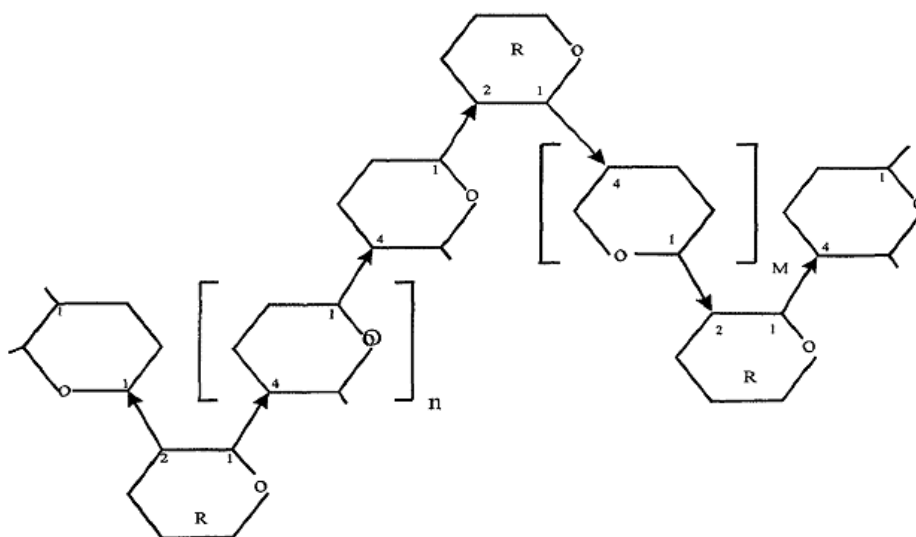


Рисунок 4. Схема строения пектина (α-D-галактурановая кислота 1-2; β-L-рамноза 1-4 галактурановая кислота)

Но рамноза содержится далеко не во всех пектиновых веществах. Пектины различного происхождения являются полидисперсными соединениями и представляют собой комплексную группу кислых и нейтральных полисахаридов, в состав которых также входят арабинан и галактан.

Основные свойства пектиновых веществ напрямую зависят от строения его молекулы. Краткие сведения, полученные из литературных сведений относительно этого вопроса, представлены ниже.

1.2 Свойства пектиновых веществ

Одной из основных характеристик, определяющих зависимость комплекса физико-химических свойств пектиновых веществ от моносахаридного состава макромолекул, является содержание галактурановой кислоты и степень её этерификации.

Согласно общепринятой классификации, пектиновые вещества разделяют на высокоэтерифицированные ($СЭ > 50\%$) и низкоэтерифицированные ($СЭ < 50\%$). Данный параметр обуславливает важнейшие свойства пектиновых веществ: растворимость, вязкость, студнеобразующую и комплексообразующую способности. Например, при повышении степени этерификации, закономерно увеличивается растворимость пектина в воде. Помимо этого, на растворимость оказывают влияние некоторые другие параметры (молекулярная масса, степень полимеризации и др.) [7,8]. Но по сравнению с молекулярной массой, степень этерификации оказывает более выраженное влияние на растворимость пектиновых веществ. Например, пектины со степенью этерификации 66 % хорошо растворимы в воде, и малорастворимы при степени 39,6 %. Полное отсутствие метоксильных групп в пектиновых веществах делает его нерастворимым в воде [9,10].

Вязкость раствора пектина является одним из важнейших параметров, обуславливающих его применение в пищевой промышленности. Макромолекула пектиновых веществ легко ассоциирует в растворе, что проявляется в неспецифическом изменении приведённой вязкости от концентрации. Установлено, что основными факторами, влияющими на значение вязкости, являются: температура, степень этерификации, молекулярная масса, рН среды. Естественно, что увеличение молекулярной массы приводит к увеличению вязкости. Но, известен тот факт, что у образцов с одинаковым молекулярным весом, вязкость обратно пропорциональна степени этерификации. Т.е., наличие карбоксильных групп в макромолекуле пектиновых веществ обуславливает их полиэлектролитические свойства в растворе, являющиеся функцией степени этерификации [4]. Оптимальным значением рН, при котором вязкость принимает максимальное значение, вне зависимости от степени этерификации, является рН = 6-7. Худшие значения наблюдаются при рН 4. При повышении температуры вязкость снижается вследствие разрушения ассоциатов пектиновых веществ [9].

Пектиновые вещества нашли широкое применение в пищевой промышленности в виде различных желирующих агентов, благодаря своей

способности образовывать студни. И в этом случае основным фактором, определяющим студнеобразующую способность пектина, является степень этерификации. Оптимальным значением степени этерификации пектинов для пищевой промышленности является СЭ > 50 %. Низкометилованные пектиновые вещества также способны образовывать студни, но в присутствии ионов поливалентных металлов, например Ca^{2+} [11-13].

Химическое строение пектиновой макромолекулы также оказывает влияние на студнеобразующую способность пектиновых веществ. Например, присутствие остатков нейтральных сахаров и ацетильных групп в макромолекуле пектина вызывает изменение конформации и значительно ухудшает студнеобразующие свойства целевого продукта [14-19].

Пектиновые вещества применяются в медицине и фармацевтике благодаря другому, не менее важному их свойству – способности образовывать прочные комплексы с ионами тяжёлых металлов, радионуклидов, токсинов и др. [20-23]. Комплексообразующая способность пектинов также зависит, в первую очередь, от степени этерификации [24-26]. В данном случае, большей способностью образовывать комплексы обладают низкоэтерифицированные пектины. Это объясняется тем, что при уменьшении степени этерификации увеличивается заряд макромолекулы пектина, что приводит к увеличению взаимодействия пектиновых веществ с катионами металлов. Помимо этого, при степени этерификации СЭ < 40 %, увеличивается межмолекулярное взаимодействие, приводящее к изменению конформации и агрегации макромолекул, которые образуют прочную хелатную связь [9].

Помимо физико-химических параметров пектинов, на их свойства влияние также оказывает конфигурация макромолекулы. Пектиновые вещества представляют собой биополимер с линейной структурой. Но под воздействием рН среды и температуры конформация молекул может изменяться [27]. Полужесткая макромолекула пектина в водном растворе обладает способностью изменять пространственное строение и распределение заряда. Соответственно этому изменяются и свойства пектиновых веществ [27].

Химическое строение и конфигурация макромолекулы пектиновых веществ и, следовательно их свойства, во многом зависят, как от сырьевого источника, так и от способа и условий их получения. Краткий обзор существующих в настоящее время методов представлен в следующем разделе.

1.3 Основные способы гидролиз-экстракции пектиновых веществ

В растительной клетке пектин локализован в растворимой и нерастворимой формах. Первая фракция составляет четвертую часть от суммарного содержания пектина в растении. Нерастворимая фракция находится в оболочке клеточной стенке в виде протопектина – комплекса с белками, гемицеллюлозой и целлюлозой, образующего каркас клетки [28].

Традиционно выделение пектиновых веществ из растительного сырья проводят в две стадии. На первом этапе процесс нацелен на гидролиз протопектина, в результате которого разрушаются связи между макромолекулой пектина и сопутствующими компонентами клеточной стенки. В результате пектиновые вещества переходят в растворимую форму и на второй стадии диффундируют из сырья в раствор.

Для первой стадии необходимы высокая температура и воздействие гидролизующего агента, в качестве которого используются растворы минеральных и органических кислот, солей, оснований. Механизм распада протопектина до конца не изучен. Считается, что гидролизующий агент вымывает из протопектина поливалентные катионы, посредством которых образована его трехмерная структура, либо происходит распад связей между пектином и целлюлозой [29].

В технологическом процессе получения пектина для большинства сырья, за исключением свекловичного жома, обе стадии, объединены в одну. В системе сырье : раствор одновременно протекают процессы распада протопектина и диффундирование проэкстрагированных молекул в раствор [29]. Это имеет как

ряд преимуществ, так и недостатков. С одной стороны, в технологическом процессе отсутствует дополнительная стадия, что снижает временные и материальные затраты. С другой – температура и агрессивная среда гидролизующего агента, необходимые на первой стадии, продолжают воздействовать на молекулы пектина, перешедшие в растворимую форму, на второй стадии и приводят к деградации и ухудшению свойств пектиновых веществ.

На получение пектиновых веществ влияет ряд факторов: температура, продолжительность процесса, соотношение сырья и раствора (гидромодуль), pH гидролизующего агента и т.д.

Одним из наиболее важных параметров получения пектиновых является температура процесса. Переход пектиновых макромолекул из протопектина в растворимую форму начинается в области температуры 60° С. При повышении температуры, выход пектина закономерно увеличивается [30]. Но воздействие высокой температуры (100-105° С) приводит к деградации макромолекулы пектина по основной цепи [31]. Для сохранения нативной структуры пектиновых веществ и оптимального их качества наиболее приемлимой считается область температуры экстрагирования 60-90° С [32].

Как уже отмечалось выше, природа растительного сырья оказывает влияние на состав, структуру и свойства пектиновых веществ. Соответственно, имеются и различия в строении нативного протопектина в различных сырьевых источниках. Поэтому процесс извлечения растворимой формы пектина протекает индивидуально для каждого вида сырья и требует тщательного подбора параметров гидролиза и экстракции.

Установлено, что для получения яблочного пектина в качестве гидролизующего агента возможно применять азотную [33-36], соляную [34-39], лимонную [40,41], уксусную [42], фосфорную кислоты [43]. Установлено, что хорошие результаты можно получить при применении молочной сыворотки [43] и щавелевой кислоты [44,45].

Сравнительное изучение влияния вида гидролизующего агента на выход и качество пектиновых веществ яблок [46] показало, что при применении лимонной кислоты, несмотря на экологическую безопасность процесса получения, выход целевого продукта является наименьшим. Оптимальный выход и физико-химические параметры пектина были достигнуты при применении минеральных кислот, но при этом наблюдалась коррозия оборудования и производственного помещения. Установлено, что для получения пектиновых веществ яблочных выжимок наиболее предпочтительной является соляная кислота. Наибольший выход и оптимальное качество пектина достигалось при pH 1,6-1,8, температуре 95° С и продолжительности процесса 60 минут [46]. При этом основными имитирующими факторами являлись температура и продолжительность процесса гидролиз-экстракции.

К нетрадиционным сырьевым источникам можно отнести створки коробочки хлопчатника [47,48]. Содержащийся в них пектин обладает высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты. Установлено, что для данного вида сырья оптимальным гидролизующим агентом является 0,5 %-ный раствор щавелевой кислоты. Для максимально эффективного извлечения пектина хлопчатника определены следующие параметры: температура процесса гидролиз-экстракции 80-85° С, продолжительность процесса 90 минут, гидромодуль процесса 1 : (8÷10). Установлено, что повышение температуры выше 85° С и продолжительности более 90 минут приводит к снижению выхода растворимого пектина, ухудшению его свойств и экстрагированию сопутствующих элементов, в частности гасипола.

Из свекловичного жома традиционно пектин извлекают, применяя в качестве гидролизующего агента, 1,1-1,5 %-ные растворы соляной кислоты [34,49,50]. При этом процесс протекает при температуре 75-76° С, продолжительности 120 минут и гидромодуле 1 : (15÷16).

Изучено влияние альтернативных гидролизующих агентов: гидроксидов натрия и калия, растворов уксусной кислоты [51,52], а также смеси фосфорной и лимонной кислот [53]. Показано, что в мягких условиях не происходит

деградация пектиновой макромолекулы, снижается степень этерификации, но выход целевого продукта является небольшим. Также применение уксусной кислоты затруднено вследствие ее летучести и необходимости проведения гидролиз-экстракции исключительно в запаянных ампулах.

Корзинки подсолнечника являются перспективным источником низкометиллированного пектина. Традиционно для получения пектиновых веществ изданного вида сырья в качестве гидролизующего агента применяют растворы щавелевокислого аммония [54], соляной, фосфорной и щавелевой кислот [38,55]. При этом удается получить вещества с чистотой не менее 90% и с высокими значениями молекулярной массы и сорбционной способности.

Традиционно для получения цитрусового пектина используют растворы соляной, лимонной, азотной, уксусной, фосфорной, серной и сернистой кислот с рН от 1,6-2,0 [56,34,35,57]. Процесс гидролиз-экстракции проводят при температуре 60-95° С и продолжительности 1-2 часа.

Таким образом, технологии, основанные на применении гидролизующих агентов с агрессивной средой и высокой температуры, позволяют увеличить выход, но вызывают деградацию макромолекулы пектиновых веществ и ухудшение свойств продукта. В связи с этим, необходима разработка метода получения пектина в мягких условиях. Одним из таких способов является метод механохимии [58]. Гидролизующим агентом в данном случае служит вода, которую вместе с сырьем помещают в роторно-вальцовый аппарат, где происходит измельчение твердой фазы, равновесное набухание и гидролиз-экстракция при температуре 25-75° С, продолжительности процесса до 10 минут и гидромодуле от 1:8 до 1:30. Благодаря механоактивационной обработке и ускорению процессов диффузии пектиновых макромолекул из сырья в раствор, процесс гидролиз-экстракции протопектина протекает быстрее и эффективнее, по сравнению с кислотным гидролизом [59].

В настоящее время существует ряд способов использования воды для гидролиз-экстракции протопектина, при которых молекулам воды придаются каталитические свойства путем их активации.

Авторы работ [46,60] разработали метод получения электроактивированной воды (ЭАВ) для применения ее в качестве гидролизующего агента. Питьевую воду при этом подвергают обработке в электродиализной мембранной установке, основным элементом которой является биполярная мембрана, состоящая из катионита и анионита. Мембрана на границе катионит-анионит генерирует в воду ионы водорода и гидроксида, при этом рН воды изменяется до 1,5-2,0, что делает возможным ее использование для получения пектина. Значение рН возможно изменять, варьируя параметры мембраны.

Показано, что оптимальным значением рН электроактивированной воды является 1,5 при температуре процесса 80° С и общей продолжительности процесса 120 минут [61-66]. Авторы предлагают в данном случае использовать двухстадийный процесс получения пектина. При этом продолжительность первой стадии процесса – гидролиз, составляет 90 минут, гидромодуль 1:10. Продолжительность второй стадии – экстракции – 30 минут и гидромодуль 1:6.

Авторы работы [62] экспериментально доказали, что получение яблочного пектина при помощи электроактивированной воды в две стадии, по сравнению с одностадийным процессом, позволяет значительно увеличить выход целевого продукта и оптимизировать его студнеобразующую способность. В целом, применение ЭАВ для гидролиза и экстракции приводит к двухкратному увеличению выхода пектина [65].

Как для кислотного гидролиза, так и для получения пектина при помощи электроактивированной воды, важным фактором является гидромодуль процесса. Чрезмерное увеличение жидкой фазы приводит к разбавлению гидролизата, излишним затратам осадителя и снижению выхода целевого продукта. Помимо этого, снижается и качество пектина, т.к. с ростом гидромодуля в сторону жидкой фазы увеличивается концентрация ионов водорода, что приводит к деградации макромолекулы пектина [67].

Для метода применения электроактивированной воды в качестве гидролизующего агента был использован ряд оптимизаций. Например, при получении яблочного пектина ЭАВ была применена для предварительной

обработки сырья с последующим гидролизом. Обработку проводили при температуре 28-30° С, гидромодуле 1:5 в течение 20 минут [63]. Авторами работы [68] предварительную обработку проводили раствором хлорсодержащей соли, подвергнутым процессу электроактивации с рН от 1,5 до 3,0. Далее, проводили одностадийный процесс экстрагирования, используя раствор той же соли, но с рН до 2,0.

Авторы работы [69] использовали электроактивированную воду для гидролиз-экстракции растительного сырья в присутствии солей минеральных кислот при щадящем значении рН до 2,0.

Еще одним способом использования воды в качестве гидролизующего агента является метод электрохимической активации (ЭХА) [70]. Обработка воды проводится в разработанном двухкамерном электрохимическом реакторе. Между катодной и анодной камерами реактора находится диафрагма, препятствующая смешиванию растворов в камерах. В процессе обработки вода, находящаяся в катодной камере, обогащается продуктами гидролиза растворенных солей, водородом и гидроксид-ионами. Вода, обработанная в данной камере, получила название католит. В анодной камере обработанная вода (анолит) обогащается кислородом, хлором и кислотами, полученными из растворенных солей. Полученный анолит обладает окислительными свойствами и используется в качестве гидролизующего агента.

Полученная электрохимически активированная вода была успешно апробирована при гидролиз-экстракции яблочных выжимок [66].

Перспективность использования продуктов электрохимической обработки, как альтернативы кислотным гидролизующим агентам, была подтверждена экспериментально авторами работы [70]. Установлено, что применение анолита с рН 2,0 при гидролиз-экстракции растительного сырья в течение 90 минут, при температуре процесса 80° С, позволило увеличить выход целевого продукта на 5 %, по сравнению с кислотным гидролизом [70].

Полученные авторами работы [70] результаты легли в основу технологии получения пектиновых веществ с помощью гидролизующих агентов,

синтезированных электрохимическим способом [71]. Электрохимический синтез позволяет гибко регулировать рН получаемых гидролизующих агентов в широком диапазоне, в зависимости от требований производства. Также, продуктами синтеза являются растворы, состав и свойства которых невозможно получить традиционно при помощи растворения реагентов. Для получения гидролизующих агентов из исходных разбавленных растворов солей методом электрохимического синтеза, авторы разработали полупромышленные проточные электрохимические реакторы, которые были успешно апробированы на ряде сырьевых источников [71,72].

Также перспективным и экологически безопасным способом получения пектиновых веществ является ферментативный гидролиз. Преимуществом данного метода является возможность проведения процесса в мягких условиях, при низкой температуре, обеспечивая при этом высокий выход и качество целевого продукта.

Принято различать три группы ферментных препаратов, применяемых для гидролиза [73]:

1) вещества, разрушающие компоненты клеточной стенки. Они расщепляют связи между молекулами целлюлозы, гемицеллозы, белков, а также связи, образованные ионами кальция, между молекулами протопектина и компонентами клеточной стенки. В результате действия этих препаратов разрушается структура растительной клетки, и экстрагирование растворимых пектиновых веществ протекает более эффективно. Кроме того, они разрушают кальциевые мостики и другие боковые цепи, соединяющие пектиновые вещества с другими полисахаридами растительной ткани;

2) мацерирующие ферменты, расщепляющие связи в макромолекуле пектиновых веществ. Данные препараты переводят пектин из нерастворимой форму в растворимую, что приводит к увеличению его выхода. Основными представителями группы мацерирующих ферментов являются полиметилгалактуронатлиаза (пектаттрансэлиминаза) и эндополиметилгалактуроноаза.

3) препараты, гидролизующие боковые связи остатков галактурановой кислоты (пектинэстеразы). Их применение приводит к отщеплению групп, этерифицировавших карбоксильные связи, способствуя тем самым накоплению свободных карбоксильных групп и, соответственно, снижению степени этерификации и увеличению комплексообразующей способности пектиновых веществ. Данную группу ферментов применяют при получении пектиновых веществ для медицины и фармакологии [73-75].

Сырьем для получения ферментов, применяемых в производстве пектина, служат плесневые грибы [9,75,76].

В производстве пектиновых веществ перечисленные группы ферментов применяются, в зависимости от требований, на определенных этапах процесса получения. Например, препараты первой группы применяются на стадии предварительной обработки и подготовки исходного сырья. Препараты второй группы эффективны на стадии гидролиз-экстракции. И наконец, ферменты, относящиеся к третьей группе, применяются исключительно при наличии особых требований к физико-химическим параметрам целевого продукта.

Авторы работы [55] для предварительной обработки растительного сырья применяли раствор пектолитического фермента с концентрацией 0,1-0,3 % по отношению к исходной массе. Продолжительность обработки составляла от 30 до 60 минут при температуре 35-45° С. В результате выход целевого продукта увеличивался и оптимизировалось качество пектина по сравнению с традиционным методом получения.

Авторы работы [77] провели сравнительное изучение влияния предварительной обработки растительного сырья при помощи ферментного препарата на выход и свойства пектиновых веществ. Установлено, что применение данного способа позволят увеличить выход пектина на 15 % по сравнению с традиционным кислотным гидролизом, повысить степень чистоты продукта до 80-82 %. Комплексообразующая способность полученных пектиновых веществ при этом увеличилась до 450-570 мг/г.

Авторы работ [78-84] использовали ферментные препараты второй группы на стадии гидролиз-экстракции растительной клетки. При этом процесс протекает в мягких условиях, при температуре до 45° С, рН 4,6. Недостатком является длительность процесса – от 6 до 12 часов. Выход целевого продукта при этом увеличивается на 25 %, а также оптимизируются значения молекулярной массы и степени этерификации.

Авторы работ [5,85-87] применяли ферменты третьей группы для получения модифицированных пектиновых веществ. В качестве сырья в данных случаях использовался высокоэтерифицированный яблочный пектин, который обрабатывали пектинэстеразой. Установлено, что через 3-5 часов степень этерификации пектиновых веществ снизилась до 39 %. При этом молекулярная масса и прочие физико-химические параметры сохранились неизменными [85,87]. Авторами экспериментально установлены оптимальные параметры обработки пектинэстеразой: рН - 5,0, температура - 40° С, продолжительность процесса - 60 минут, концентрация фермента 30 ед./100 см³ экстракта. Показано, что при применении данного метода увеличивается степень чистоты целевого продукта на 10 % и комплексообразующая способность – на 80 %.

Ряд исследователей применил ферментные препараты на двух стадиях процесса: предварительной обработки и гидролиз-экстракции. Помимо этого, проводится модификация полученного пектина для использования его в медицине [73,74]. Предварительную обработку проводят одновременно с процессом набухания и инактивацией ферментов в течение 30 минут при температуре 60° С. На стадии гидролиз-экстракции применяются мацераза и целлюлаза. Процесс при этом протекает при рН 3,5-5,2 и температуре 40° С. Полученный пектин обрабатывают в течение 120 минут пектинэстеразой. Определена оптимальная концентрация фермента, составляющая 40 ед. на 1 г пектина.

Происхождение ферментных препаратов также оказывает влияние на свойства целевого продукта. Авторы работы [73] установили, что для увеличения комплексообразующей способности и радиопротекторных свойств пектиновых веществ оптимальным является применение пектинэстеразы, полученной из *Asp.*

awamori и Asp. Facticus. А для оптимизации желирующих свойств пектиновых веществ, применяемых в пищевой промышленности, желательно использовать мацерату, полученную из культуры *Bacillus macerans* целлюлазу, полученную из культуры грибов рода *Trichoderma*.

Таким образом, применение ферментативного гидролиза обладает рядом преимуществ: отсутствие применения реагентов с высоким значением рН, высокой температуры, сложного и устойчивого к кислотам оборудования и т.д. Несмотря на перспективность данного способа, высокий и выход и оптимальное качество целевого продукта, ферментативный способ не получил широкого промышленного использования. Основной причиной этого является высокая стоимость и трудность получения ферментов.

В настоящее время получили развитие исследования, направленные на изучение кавитации для получения пектина. Для эффективного получения пектиновых веществ авторами работ [88-93] разработан роторно-кавитационный аппарат, представляющий собой емкость в виде цилиндра с отверстиями на боковой поверхности. Принцип работы аппарата основан на том, что при вращении ротора со скоростью 2400-6000 об/мин., чередование совмещений и несовмещений боковых трапецевидных отверстий вызывает пульсацию давления, что приводит к образованию микрокумулятивных потоков и кавитационных пузырьков, которые входя в контакт с растительным сырьем, измельчают его. Набегающая струя жидкости вызывает срыв потока, что приводит к вихревому излучению. Оптимальной экспериментально установленной скоростью вращения ротора для данного аппарата является 2400-2500 об/мин.

Авторы работы [92] экспериментально установили оптимальное значение гидромодуля, необходимого для возникновения кавитационного измельчения растительной клетки. В зависимости от вида сырьевого источника, величина гидромодуля составляет 1:3 - 1:12.

Разработанный метод оптимален к любому виду растительного сырья: выжимок овощей и фруктов, корзинке подсолнечника, свекловичному жому, коже цитрусовых, морских водорослей, хлопковым створкам и т.д. Степень

измельчения сырья возможно варьировать в зависимости от требований, варьируя интенсивность кавитации и продолжительность обработки.

Основным преимуществом роторно-кавитационного метода является возможность совмещения процессов подготовки растительного сырья, измельчения и гидролиз-экстракции. Применения кислот и оснований при этом не требуется, так как гидролизующим агентом служит активированная под действием кавитации вода.

Как при любом другом процессе получения пектина, при кавитационной экстракции выход и качество целевого продукта напрямую зависят от вида сырьевого источника и параметров процесса: температуры, рН, гидромодуля и интенсивности кавитации. Авторами работы [89] экспериментально установлены оптимальные параметры кавитационного режима: температура 50° С, продолжительность до 20 минут, гидромодуль 1:10, интенсивность 1,1-1,9. При этом выход пектиновых веществ от их общего содержания в сырье составляет 80-95 %.

Получение пектиновых веществ в роторно-кавитационном аппарате обладает рядом преимуществ перед традиционным методом кислотного гидролиза. Протекание процесса при щадящем значении рН, низкой температуре за непродолжительное время обеспечивает сохранность нативной структуры пектиновой макромолекулы и, соответственно его высокое качество. Помимо этого, кавитационный метод позволяет объединить стадии измельчения, гидролиза и экстрагирования, что значительно сокращает время на полный цикл производства пектина [89-92].

Кавитационный метод получил развитие и модификацию при использовании сопла Вентури. В разработанной авторами [94-97] установке мощная кавитация возникает в результате течения растворителя через сопла. При этом в замкнутом контуре установки через сопло Вентури при помощи насоса пропускается смесь растительного сырья и воды в определенном соотношении. В результате образуется однородная измельченная масса. Процесс протекает в мягких условиях, при температуре 50° С в течение получаса. При увеличении

температуры до 85° С и продолжительности до 90 минут, возможно получать пектин с высоким выходом и оптимальными параметрами при рН среды 6-8. Гидромодуль при этом остается неизменным и составляет 1:6 – 1:12 [95]. За счет нейтральной среды гидролизующего агента удается избежать деградации пектиновых макромолекул и сохранить высокое качество пектина.

При гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья, особенно источников низкометиллированного пектина, желательно избегать контакта экстракта с металлической поверхностью, т.к. это приводит к образованию комплекса пектина с катионами металлов. При проведении кавитационного гидролиза в сопле Вентури это условие выполняется за счет того, что сопло может быть изготовлено из неметаллических материалов [92]. Помимо этого, постоянный ток смеси сырья и гидролизата в замкнутом контуре установки обеспечивает максимально эффективное извлечение пектина из растительной клетки.

Авторы работы [94] усовершенствовали кавитационный способ получения пектина. Ими разработано устройство, состоящее из полрой оси с отверстиями и дисками с прорезанными каналами. Устройство вращалось с заданной скоростью в нагреваемой водяной бане. Перед проведением гидролиз-экстракции сырье тщательно измельчали, выдерживали до равновесного набухания. Затем помещали в устройство, устанавливали требуемую температуру и проводили экстрагирование при непрерывном вращении дисков. В результате быстрого вращения дисков и ускоренного движения жидкости генерировалась кавитация, интенсивность которой напрямую зависела от скорости вращения устройства. Процесс протекал при нейтральном значении среды, но относительно высокой температуре – 90° С за промежуток времени 15 минут. Для обеспечения беспрепятственного вращения устройства, оптимальное соотношение гидромодуля составляло 1:20. Выход пектиновых веществ при этом увеличивался на 1 %.

Авторы работ [98,99] разработали высокоэффективное роторно-пульсационное устройство для кавитационного гидролиза. В корпусе устройства

находились ротор и статор. В зазорах между ними возникало явление кавитации. Измельченное набухшее растительное сырье и вода помещались в устройство и подвергались гидролиз-экстракции при температуре 40 °С, скорости вращения 4500-5000 об/мин., гидромодуле 1:12 в течение одной минуты. Кавитационное воздействие обеспечивало высокую степень извлечения пектина из сырья. Главным преимуществом разработанного устройства является максимальная эффективность получения пектиновых веществ при низкой температуре и за предельно короткий промежуток времени – 60 секунд. Но для обеспечения кавитационного механоакустического режима основным требованием является небольшое расстояние между ротором и статором, составляющее не более сантиметра. Для гидролиз-экстракции в данном устройстве сырье должно быть тщательно измельчено [4].

Таким образом, из рассмотренных выше способов получения пектина, кавитационный является наиболее эффективным и перспективным, т.к. дает возможность в одной стадии сочетать процессы измельчения, гидролиза и экстракции. Процесс протекает в мягких условиях, без применения химических реагентов, при невысокой температуре за короткий промежуток времени. Макромолекула пектина не подвержена деструкции в результате действия на нее реагентов, как при кислотном или ферментативном способах гидролиз-экстракции, и сохраняет нативную структуру и оптимальные свойства. Метод кавитационного гидролиза подходит ко всем видам растительного сырья.

Как известно, пектин является поликислотой и его макромолекула в растворе заряжена [98]. Этот факт, а также подверженность пектиновых веществ воздействию электрического поля, явились основой экологически безопасного способа гидролиз-экстракции пектиновых веществ в электрическом поле постоянного тока.

В работах [100,101] экспериментально доказана эффективность получения пектина под воздействием электрического поля. Процесс протекал при плотности тока 0,025-0,05 А/см², небольшом значении гидромодуля 1:5 в течение 90 минут. При этом выход пектиновых веществ увеличился более чем на 20 %, по

сравнению с традиционным кислотным гидролизом. Также улучшились студне- и комплексообразующие свойства целевого продукта и составили 650-930 мм рт. ст. и 420 мг Pb^{2+} /г. соответственно.

Метод гидролиз-экстракции в электрическом поле исключает использование кислот и оснований на стадии гидролиза. Технология адаптирована к любому виду сырья и позволяет увеличить выход и улучшить качество целевого продукта. Но промышленное использование данного метода затруднено, т.к. требуется применение напряжения не менее 400 В, что делает процесс достаточно опасным.

Исходя из требований безопасности, разработана установка для получения пектина под воздействием электрического поля при низких напряжениях (10-20 В) [49]. Эффективность при этом достигается за счет наличия в установке катодной и анодной камер и ионообменной мембраны, находящейся между ними. В установку помещают набухшее растительное сырье, заливают водным или водно-солевым раствором и на электроды подают напряжение. В результате, молекула воды распадается на аноде, образуя кислород и ионы H_3O^+ , которые непосредственно участвуют в гидролизе протопектина с образованием водорастворимой пектиновой фракции. Одновременно молекулы воды на катоде диссоциируют, образуя водород и ионы OH^- . Ионы H_3O^+ в электрическом поле стремятся к катоду, а гидроксильные ионы – к аноду. Благодаря наличию ионообменной селективной мембраны, граница нейтрализации смещается и противоположно заряженные ионы накапливаются в катодной и анодной камерах. Мембрана способна пропустить низкомолекулярную фракцию пектиновых веществ, в то время, как высокомолекулярная фракция накапливается в анодном пространстве. Процесс протекает при непрерывном перемешивании, обеспечивая максимальный контакт сырья с ионами водорода. Эффективность возрастает при использовании растворов солей щелочных металлов. Это увеличивает проводимость системы, а также приводит к образованию кислот, дополнительно воздействующих на макромолекулы протопектина.

При напряжении 10 В, плотности тока $0,25-0,35 \text{ А/см}^2$, температуре $75-85^\circ \text{С}$, рН в течение 90 минут выход пектиновых веществ составляет 16-18 %. Студнеобразующая способность полученного таким образом пектина составляет $210-215^\circ \text{ТБ}$, что дает возможность использовать его в пищевой промышленности в качестве студнеобразователя и загустителя [49].

Использование воды, находящейся под непрерывным действием импульсного электромагнитного поля, имеющего постоянную и переменную составляющие, в качестве гидролизующего агента для получения пектина, привело к более чем двукратному увеличению выхода, студне- и комплексообразующей способности целевого продукта [102]. Постоянная составляющая поля составляла 1200 Э и переменная – 300-600 Э. Были определены: оптимальная продолжительность гидролиз-экстракции – 60 минут и температура процесса – $90-95^\circ \text{С}$. Электромагнитное поле, создавалось путем пропускания электрического тока с однопериодным выпрямлением через электромагнитную катушку.

Несмотря на ряд преимуществ способов получения пектиновых веществ под воздействием электрического поля, технология процесса в данных условиях является сложной и не получила промышленного внедрения.

Таким образом, на первый взгляд, представленное в данном разделе обилие способов получения пектиновых веществ из разнообразных сырьевых ресурсов создает впечатление об отсутствии закономерности управления этим процессом. Однако внимательный анализ приведенных экспериментальных результатов приводит к заключению об управлении двумя процессами – собственно кислотному гидролизу и диффузии, катализатору внутри клеточной стенки растения и целевого продукта в объём раствора. Естественно эти процессы зависят как от вида источника сырья, размера частицы, рН раствора, продолжительности реакции и т.д. В зависимости от источника сырья, наличия сопутствующих компонентов, экономической целесообразности и предполагаемой области использования целевого продукта можно выбрать способ

и организовать соответствующие мощности по производству пектиновых веществ.

1.4 Пектиновые вещества подсолнечника

Впервые пектин из корзинки подсолнечника был получен в 1952 – 1956гг. в России на Нальчикской кондитерской фабрике, но не нашел своего применения из-за низкого качества [103]. В настоящее время пектин из корзинки подсолнечника вырабатывается в Германии фирмой «Herbstreit und Fox», используемый в парфюмерно-косметической промышленности.

Корзинки подсолнечника – неограниченный источник дешевого сырья для промышленного получения пектина [104,105]. Количество пектиновых веществ на воздушно-сухую массу достигает 40% [106]. Для получения пектина подсолнечника в промышленном масштабе наибольшую ценность представляют сорта подсолнечника с крупными корзинками [107]. Максимальное количество пектина в растениях подсолнечника наблюдается в фазу цветения, минимальное – в период формирования семян.

В растении подсолнечника наибольшее содержание пектиновых веществ отмечено в соцветии – корзинке – 19%, в прицветнике – 11%, в шейке соцветия – 7%, а так же стебле подсолнечника – 5%. Химический состав растений не постоянен и зависит от сорта подсолнечника, степени его зрелости, условий произрастания, подготовки и хранения сырья.

В соцветиях-корзинках подсолнечника основная часть пектина представлена протопектином, и лишь около 25% приходится на долю водорастворимого пектина. Для выделения остального пектина используют растворы оксалата аммония и щавелевой кислоты, это возможно, потому что происходит связывание пектина с ионами двухвалентных металлов [108,109].

Подсолнечный пектин по физико-химическим показателями не уступает цитрусовому и яблочному. Он имеет достаточно невысокую степень

этерификации – в пределах 39-50%, но высокое содержание ацетильных групп 0,9-1,3%. Пектиновые вещества корзинки подсолнечника обладают высоким значением молекулярной массы порядка 200000 Да, высокой степенью чистоты и низким содержанием балластных веществ. Данные параметры обуславливают его высокое качество, в частности студнеобразующую способность, превышающую данный параметр коммерческих цитрусовых и яблочных пектинов [104,106,107,110-115].

Для получения качественного пектина из соцветий-корзинок подсолнечника необходимо тщательно подготовить сырьё. Даже незначительная влажность корзинок приведет к порче и загниванию, что скажется на выходе и качестве пектина. После уборки корзинки высушивают в естественных условиях до влажности 9-12 % и помещают на хранение. Затем их измельчают до размера частиц 1-2 мм и хранят в сухом хорошо проветриваемом помещении [116], при температуре 20-25С° и относительной влажности воздуха не выше 70% [104].

Подсолнечному пектину свойственно явление – самокоагуляции, происходит это потому, что пектин имеет низкую степень этерификации и высокое содержание ионов поливалентных металлов [117], в этом заключается своеобразие подсолнечного пектина, даже при концентрации сухих веществ 1% и менее происходит студнеобразование. Однако, подвергнув пектин дополнительной сушке, перед гидролизом течение 1 часа самокоагуляции не наблюдалось даже по истечении 72 часов [104,118].

Пектиновые вещества подсолнечника характеризуются относительно высоким содержанием ионов кальция, который образует межмолекулярные связи с карбоксильными группами остатков галактуроновой кислоты, способствуют формированию сетчатой структуры в продуктах кислотного распада протопектина. Поэтому при гидролизе протопектина подсолнечника используют соединения, блокирующие этот катион: водные растворы соляной и щавелевой кислот, а также щавелевокислый аммоний. Другой особенностью корзинок подсолнечника является их кислотность, близкая к нейтральной, а также высокое

содержание нерастворимого пектина [119,120]. Перечисленные особенности делают процесс получения пектина из корзинок подсолнечника специфичным.

Учитывая это, исследователями разработан ряд способов получения подсолнечного пектина. Так, например, разработана технология получения пектина из корзинок подсолнечника. Гидролиз проводят в две стадии. Первую стадию проводят в экстракторе при постоянной температуре $40+1^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 ч при концентрации фермента 0,1-0,2% (к сухой массе сырья), соотношение расхода масс 1:12 и периодическом перемешивании. Экстрагирование ведется щавелевой кислотой при концентрации 0,5%, соотношение расхода масс 1:15, при температуре 90°C в течение 2 часов. После чего экстракт фильтруют, и осаждают пектин чистым этиловым спиртом. Сушку пектина производят в вакуумных сушилках при температуре воздуха в сушильной камере $55-65^{\circ}\text{C}$ и разрежении 400-500мм рт. ст. в течение 5-6 часов до конечной влажности не более 14%. По окончании процесса сушки пектин измельчают и просеивают [104,121,122]. Полученный пектин, наряду со студнеобразующей способностью, обладает также способностью к комплексообразованию [110].

Авторами [123,124] разработана принципиальная схема получения пектина из корзинок подсолнечника. Суть метода заключается в следующем: исходный материал дробят, измельчают на молотковой дробилке, затем промывают и высушивают. Гидролиз проводят при концентрации соляной кислоты 0,4%, гидромодуле процесса 1:(15-16), температуре 80°C и продолжительности 1-1,5 часа. После окончания гидролиза экстракт отфильтровывают, а остаток промывают водой и отпрессовывают. Жидкую фазу, полученную при прессовании присоединяют к экстракту. Осаждение пектина из экстракта осуществляют хлористым алюминием при pH 3,4-3,8. Введением гидролиза аммония устанавливают pH пектинового экстракта. Полученный осадок отпрессовывают до влажности 75-76% и направляют на очистку. Очистку коагулянта проводят в три фазы:

1-ю фазу проводят при соотношении 50%-го спирта и коагулянта 1:4, продолжительность обработки – 20 минут.

2-ю фазу проводят 75% спиртом при тех же параметрах в присутствии 4%-ной соляной кислоты.

3-ю фазу проводят смесью 55%-го спирта и 0,3-0,4%-го аммиака при соотношении смеси и коагулянта 1:3 в течении 15 минут. Очищенный пектин высушивают при температуре 60-70°C до влажности 10-14% и измельчают.

В работе [125] предложен способ экстрагирования пектина из корзинок подсолнечника соляной кислотой при $\text{pH}=2,2$. При этом выход конечного продукта составляет 22%, чистота – 88%, степень этерификации – 69,2% и гелеобразующая способность – 205⁰ ТБ (171⁰ SAG). Показатели качества в данном случае находятся в промежуточном интервале между параметрами яблочного и айвового пектинов, но выход подсолнечного пектина превышает выходы указанных объектов почти в два раза.

В работе [126] показано, что при экстракции корзинок подсолнечника соляной кислотой при $\text{pH} < 2$, выход конечного продукта снижается до 12%, но чистота и прочность геля возрастает до 95% и 310⁰ ТБ соответственно.

Пектины, полученные из корзинок подсолнечника путем экстракции соляной кислотой, образуют гели высокой прочности [127]. Но, при снижении значения pH – среды $< 2,7$, прочность геля значительно уменьшается. Показано, что если при данных условиях экстракцию проводить в присутствии Na – тетрафосфата или Na – гексаметофосфата, прочность геля остается неизменной.

Авторами [126] были проведены исследования воздействия изменения значений pH -среды от 1,5 до 7,0 на выход и желирующие способности подсолнечного пектина. Гидролиз проводился при помощи соляной и щавелевой кислот, продолжительность составляла 20 минут, гидромодуль – 1:20, температура – 100°C. Самый высокий выход пектина – 19,5% наблюдался при экстракции раствором щавелевой кислоты при $\text{pH} = 3,3$. Экстракция раствором соляной кислоты при $\text{pH} = 1,5$ привела к снижению выхода конечного продукта до 15,1%, хотя качество пектина при этом было выше, чем в первом случае. Худшие показатели были у пектина, полученного при экстракции со значением pH -среды = 7,0.

Максимальное количество ПВ из корзинок подсолнечника было получено путем экстракции лимонной кислотой. Суммарный выход конечного продукта при этом составил 35,8-37,2%. Гидролиз проводился при помощи соляной кислоты (с концентрацией 0,4%, гидромодуле 1:20, продолжительности процесса 1,5 часа при 80⁰С) и лимонной кислоты (с концентрацией 0,5%, продолжительности 20 часов при 5⁰С и продолжительности 1,5 часа при 80⁰С) [128].

В работе [129] показано, что хорошие физико-химические показатели и выход пектина из корзинок подсолнечника достигаются при следующих условиях гидролиз-экстракции: концентрации соляной кислоты 0,4%, гидромодуле 1: (15-16), температуре 80⁰С и продолжительности 1-1,5 часа. Осаждение ПВ из экстракта осуществляют хлористым алюминием. Выход готового продукта при этом достигает 24,0-35,7%. Содержание галактуроновой кислоты составляет 70-73%, метоксильных групп – 5-6%, влажность – 10-14%.

В отличие от вышперечисленных способов кислотного гидролиза, количество работ, посвященных получению ПВ с помощью основания, крайне ограничено. Так, авторы работы [130] провели полную экстракцию пектина подсолнечника при помощи 0,1н раствора NaOH и температуре 20⁰С.

Авторами работ [131-136] доказано, что свыше 90% ПВ корзинок подсолнечника может быть выделено в мягких условиях, исключающих деградацию пектиновой макромолекулы. Это достигается, в первую очередь, путем предварительной обработки корзинок подсолнечника 1-3М растворами хлорида натрия в статическом и динамическом режимах. При этом измельченное сырье помещают в раствор NaCl и оставляют на сутки, после чего тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов (статический режим). В динамическом режиме, тщательно измельченное, набухшее сырье помещают в прямоточный колончатый экстрактор и промывают раствором хлорида натрия до отрицательной реакции на ионы кальция. Затем, обработанное сырье промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Обработанные таким образом корзинки подсолнечника

либо подвергают дальнейшему кислотному гидролизу, либо высушивают при 35°-40°С для хранения. Предварительная обработка растворами хлорида натрия позволяет значительно облегчить дальнейшее проведение гидролиз-экстракции, в результате чего снижается выход нерастворимой фракции протопектина и, соответственно, увеличивается выход пектиновых веществ более чем в полтора раза для статического режима и более чем в два раза для динамического. Также, предварительная обработка позволяет проводить гидролиз-экстракцию при щадящем значении рН гидролизующего агента (2,0-3,5).

Эффективным способом получения пектиновых веществ подсолнечника является метод быстрой экстракции под воздействием высокой температуры и давления. При этом измельченное и набухшее сырье помещают в автоклав и проводят гидролиз-экстракцию протопектина при $T=120^{\circ}\text{C}$, $P=0.152$ МПа, гидромодуле 1 : 20 в течение 3-10 мин. Давление при этом автоматически контролировалось паровым генератором. В результате выход целевых продуктов увеличился в два раза по сравнению с традиционным методом и составил 25-30% в зависимости от концентрации хлорида натрия, используемого при предварительной обработке. Варьирование продолжительности процесса быстрой экстракции позволяет регулировать физико-химические параметры пектиновых веществ, т.к. доказано, что увеличение процесса до 7 минут приводит к обогащению пектина звеньями галактуроновой кислоты и оптимизации степени этерификации. Установлено, что в начале процесса происходит экстрагирование нативных, еще не деградированных пектиновых макромолекул. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса гидролиз-экстракции в автоклаве приводит к разрушению агрегированных молекул пектина с одновременным снижением полидисперсности образцов, что указывает на обогащение пектиновых веществ в процессе гидролиз - экстракции линейными цепями гомогалактуронана. С увеличением продолжительности процесса высокомолекулярные полидисперсные агрегаты превращаются в отдельные молекулы пектина. Увеличение продолжительности процесса от 3 до 5 мин приводит к преобразованию образцов с очень широким полимодальным

распределением в образцы с узким молекулярно-массовым распределением. Дальнейшее увеличение продолжительности вызывает деградацию пектиновых молекул. Для ПВ, полученных при помощи традиционного метода, характерно узкое молекулярно-массовое распределение, указывающее на то, что высокое значение рН и низкая температура приводят к образованию пектинов с низким значением молекулярной массы и узким мономодальным распределением. Доказано, что метод быстрой экстракции при высокой температуре и щадящим значением рН-среды оказывает более сильный эффект на извлечение протопектина из клеточной стенки. Изменение молекулярно-массовых характеристик в зависимости от метода получения пектина корзинки подсолнечника еще раз демонстрируют чувствительность пектина к агрегации, возможно благодаря наличию кальциевых мостиков в макромолекуле протопектина.

Наряду с традиционной кислотной экстракцией для получения подсолнечного пектина, применяется солевая экстракция. Солевою экстракцию ПВ из корзинок подсолнечника проводят при различной концентрации экстрагента, продолжительности гидролиза и при разной температуре.

Авторами работы [125] разработан продуктивный метод экстрагирования пектина из стеблей и корзинок подсолнечника разбавленными растворами оксалатов и полифосфатов. Последующее осаждение при этом способе проводится 55% спиртовым раствором при рН = 1-2.

Эффективной средой для экстракции протопектина подсолнечника является водный раствор щавелевой кислоты и её аммониевой соли (смесь 0,5%-ных растворов). Содержание метоксильных групп в полученном пектине составляет от 3,9 до 6,6% [129].

В работе [137] изучен процесс экстракции пектина из корзинок подсолнечника с помощью раствора калгона (гексаметафосфата натрия) при 80⁰С и оксалата (раствор оксалата аммония и щавелевой кислоты по 0,25%) при различных рН, температуре и концентрации. При увеличении температуры с 60⁰С до 90⁰С выход возрастает с 9,0 до 17,0% при оксалатной экстракции и с 15 до 20%

- при калгоновой. Повышение температуры при экстракции раствором оксалата (с концентрацией 0,5%) снижает содержание ангидридов уроновых кислот (АУК) и метоксильных групп (-ОСН₃) в пектине. Повышение концентрации калгона с 0,25 до 1,5% увеличивает выход пектина, повышает в нем содержание золы и уменьшает количество -ОСН₃ и АУК.

Высокий выход пектина обеспечивает экстракция 0,5% раствором гексаметофосфата натрия при 80⁰С. Но прочность пектинового геля в этом случае низкая, а зольность доходит до 8%, даже после промывки водным раствором спирта. Промывка подкисленным раствором спирта снижает содержание золы в оксалатном экстракте пектина до 2% и повышает прочность геля.

В работе [138] приведены данные о содержании ПВ в листьях, стеблях, соцветиях и плодах подсолнечника в различные периоды роста. Экстракция проводилась при помощи спиртового раствора оксалата аммония, содержащего небольшое количество соляной кислоты. Содержание пектина в листьях было 19,7%, в стеблях – 5,4% и в очищенных плодах – 16,0%. Во всех случаях содержание MeOH составляло 2-3%.

В работе [128] приведён способ экстракции ПВ подсолнечника при помощи целлюлозного фермента целловеридина X (количество препарата 0,1% к массе сырья) в течении 3 часов при температуре 40-45⁰С.

Авторы работы [127] проводили экстракцию ПВ подсолнечника с участием Na-тетрафосфата, Na-гексаметофосфата и оксалата аммония. Качество конечных продуктов было оценено по их студнеобразующей способности. Прочность геля, полученного при экстракции щавелевой кислотой с добавлением Na-тетрафосфата или Na-гексаметофосфата, остается практически неизменной. На прочность студня оказывает влияние природа катиона соли щавелевой кислоты. Например, пектины, полученные экстракцией с участием оксалата аммония, образуют более прочные гели, чем у пектинов, полученных при помощи оксалата калия.

В работе [139] проведено исследование воздействия хлористого натрия на гидролиз ПП корзинки подсолнечника. Эксперименты проводились при следующих условиях: рН=1,2, температуре 85⁰С, продолжительности процесса 60

минут и изменении концентрации NaCl от нуля до 2г-экв/литр. Присутствие низкомолекулярной соли оказывает влияние на общую скорость процесса, выход, а также на структурные особенности моносахаридных остатков продуктов распада ПП. С увеличением концентрации NaCl возрастает выход конечного продукта, а величина характеристической вязкости снижается с 2,5дл/г до 0,7дл/г.

Таким образом, несмотря на многочисленные публикации по данному вопросу, процесс получения пектиновых веществ из подсолнечника остается малоизученным. Актуальной, также, является проблема получения пектина с повышенной степенью чистоты, что требует включения в процесс стадии фракционирования.

1.5 Получение пектиновых веществ в динамическом режиме

Многие исследователи в целях повышения эффективности процесса гидролиз-экстракции и сохранения нативной структуры пектиновых веществ, работают в области совершенствования способов получения пектина в динамическом режиме или, иначе говоря, в потоке раствора-гидролизата. Все способы объединены общей идеей: не допустить деградацию проэкстрагированных молекул пектина из-за воздействия на них температуры и рН гидролизующего агента и вывести их из системы сырьё:раствор.

Авторы работы [140] пектин и каррагинан, пропуская раствор экстрагента через неподвижный слой, содержащий материал для одновременного гидролиза и экстракции полисахарида из растительного материала. При этом получали продукт с повышенной степенью чистоты, без стадии фильтрации раствора-гидролизата.

При получении пектина в динамическом режиме возможно проводить процесс при низких температурах [141]. Данный способ включает следующие стадии:

а) пропускание слабокислого раствора с концентрацией, не превышающей 1%, через колонку, заполненную исходным материалом для удаления ионов кальция и магния;

б) промывание колонки водой для удаления кислоты;

в) экстрагирование пектиновых веществ из колонки раствором щелочи.

Но зачастую при гидролизе в потоке недостаточно полное экстрагирование пектина при низких температурах, причём при экстракции пектина щелочью происходит частичная дегградация пектина по механизму β -элиминирования и его деэтерификации, которая приводит к потере качества конечного продукта [141].

Авторы работ разработали способ получения низкомолекулярного пектина (олигогалактуронида) [142,143]. Гидролиз при этом проводят непрерывно в проточном аппарате, состоящем из системы термостатирования, узла загрузки сырья и рабочей камеры, разделенной фильтрующими перегородками на три отделения: отделение ввода раствора минеральной кислоты, отделение гидролиза пектина и отделение вывода гидролизата. Процесс протекает при температуре 70-100°C. Полученную жидкую фазу нейтрализуют до pH не менее 4,0. После чего из полученной жидкой фазы осаждают низкомолекулярные продукты гидролиза пектина. Такой способ позволяет получать низкомолекулярный пектин без технологических потерь сырья, существенно ограничить деструкцию олигогалактуронидов в процессе гидролиза и тем самым повысить выход целевого продукта [142,143]. При этом, относительное содержание целевой фракции олигогалактуронидов 1-5 кДа в готовом продукте составляет 87,5-93,1%.

За счет того, что при проточном методе гидролиза из аппарата постоянно выводятся образующиеся пектиновые молекулы, их среднее время пребывания в аппарате (необходимое для достижения максимального содержания целевой фракции в жидкой фазе) получается меньше, чем при периодическом процессе. Это позволяет существенно ограничить деструкцию и повысить выход целевого продукта. Проведение процесса в проточном аппарате позволяет повысить относительное содержание целевой фракции в продукте, во-первых, за счет большей скорости диффузии легких фракций олигогалактуронидов (меньше 5

кДа) через полисахаридный гель по сравнению с более тяжелыми фракциями при их продвижении вместе с жидкой фазой через проточный аппарат; во-вторых, за счет наличия «хроматографического» эффекта (разделение молекул веществ на сорбенте, в частности, по их молекулярной массе), обусловленного различной скоростью процессов сорбции/десорбции олигогалактуронидов с разной молекулярной массой на матриксе пектинового геля, поскольку в кислой среде имеет место частичная сорбция молекул олигогалактуронидов на молекулах высокомолекулярного пектина [142,143].

Таким образом, в динамическом режиме растительная клетка находится в потоке растворителя, что приводит к изменению процессов диффузии и гидролизующего агента, и проэкстрагированных молекул пектина, что в свою очередь приводит к изменению величин выхода целевого продукта и их структуры. Изучение процесса распада протопектина в динамическом режиме имеет не только практическое значение, но и позволяет установить строение протопектина, остающееся до настоящего времени недостаточно изученным. Решению данной проблемы и посвящена настоящая работа.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Сбор и подготовка исходного сырья

Пектинсодержащее сырьё - корзинки подсолнечника, подготавливают после сбора урожая. Крупные и здоровые корзинки нарезают на небольшие куски и сушат на открытом воздухе. После чего измельчают с помощью дробилки или в ступке до размера частиц 100мкм. Измельченное сырьё обрабатывают горячей водой (85°C) в течение 2 минут при гидромодуле сырья 1: 20, с последующей трехкратной декантацией. При необходимости водорастворимые компоненты анализируют на содержание пектина. Высушенные остатки корзинок подсолнечника промывают этиловым или изопропиловым спиртом. При этом экстрагируется 5,6 спирто-растворимых компонентов. Остатки сырья

высушивают при 95-100 °С в сушильном шкафу и помещают для дальнейшего хранения в полиэтиленовые мешки.

Очищенные таким образом измельченные корзинки подсолнечника пригодны для исследования в течении 1 года.

2.2. Характеристика реагентов и рабочих растворов

Для проведения экспериментов были использованы соляная и серная кислоты марки (хч), гидроксид натрия (ч.д.а.), гидроксид аммония (хч), трилон Б (фиксонал), метанол (хч), этанол (ректификат) и изопропанол (хч).

Растворы соляной кислоты с определенным значением рН, приготовили путем разведения концентрированной кислоты с водой, рН раствора устанавливали на рН-метре. Стандартные растворы соляной кислоты, гидроксида натрия и трилона Б готовили из соответствующих фиксоналов.

2.3. Гидролиз-экстракция протопектина подсолнечника в статическом режиме

Для кислотного гидролиза протопектина (ПП) подсолнечника использовали очищенные вышеуказанным способом корзинки подсолнечника. Экстракцию проводили при помощи соляной кислоты, варьируя значения рН и продолжительность процесса, температуре 85° С и гидромодуле 1: 20 [144].

Экстрагированный раствор гидролизата после охлаждения и нейтрализации аммиаком до рН = 3,5 разделили на три фракции путем центрифугирования водонабухающих компонентов, осаждением водорастворимых высокомолекулярных соединений спиртом и выделением водно-спирторастворимых остатков, отгоняя растворители на роторном испарителе. Полученные фракции условно были названы микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС).

Получение МГ. После завершения процесса гидролиз – экстракции, раствор пропустили через тканевый фильтр (полиамид), остаток трижды промыли водой и

после высушивания определили массу. Раствор гидролизата нейтрализовали при помощи аммиака до $pH = 3,5$ и МГ отделили от раствора, центрифугированием в течении 30 минут, при скорости ротора 7000 об/мин. Полученный осадок отделяли и промывали 70% спиртом до отрицательной реакции на ионы хлора, затем 96% спиртом и эфиром, после чего высушивали при $55 - 60^{\circ} C$ в сушильном шкафу.

Получение ПВ. Высокомолекулярные компоненты, оставшиеся в растворе – гидролизата после центрифугирования, осаждали добавлением трехкратного объема 96 %-го изопропанола. Осадок отделяли путем центрифугирования, промывали и сушили способом, использовавшимся для МГ.

Получение ОС. Олигосахариды (низкомолекулярные сахара- моно и олигосахариды) получали из оставшегося водно-спиртового раствора или мембранного пермеата (раствор проникшего через мембрану), после мембранной очистки и концентрирования ПВ, последовательной перегонкой спирта и воды на роторном испарителе при $60^{\circ} C$. При этом остаток достигает состояния густой консистенции. Далее осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре $75-80^{\circ} C$.

2.4 Кислотный гидролиз протопектина (ПП) подсолнечника в динамическом режиме

Измельченные набухшие корзинки подсолнечника помещают в колончатый экстрактор, устанавливают температуру $85^{\circ}C$, скорость элюанта 6 мл/мин и проводят экстракцию в течение 60 минут, варьируя значение pH гидролизующего агента [136]. Далее, колончатый экстрактор с находящимся в нем сырьем тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления хлорид – ионов. Остатки клеточной стенки извлекают из колончатого экстрактора и высушивают при $55^{\circ}-60^{\circ}C$ в сушильном шкафу. Проэкстрагированный раствор – гидролизат охлаждают, нейтрализуют до $pH = 3,5$ и разделяют на МГ, ПВ и ОС.

2.5 Фракционное разделение протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме

Измельченные набухшие корзинки подсолнечника помещают в колончатый экстрактор, устанавливают температуру 85⁰С, скорость элюанта 6 мл/мин и проводят экстракцию в течение 60 минут, варьируя значение рН гидролизующего агента. Раствор – гидролизат последовательно собирают в отдельные емкости по 50мл [136]. Далее, колончатый экстрактор с находящимся в нем сырьем тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления хлорид – ионов. Остатки клеточной стенки извлекают из колончатого экстрактора и высушивают при 55⁰ – 60⁰С в сушильном шкафу.

Полученные фракции, после охлаждения, нейтрализуют до рН = 3,5 и разделяют каждую на МГ, ПВ и ОС.

2.6. Количественные методы анализа функциональных групп пектиновых веществ

Определение свободных карбоксильных групп [145]. Навеску (около 0,1 г) высушенного образца смачивали 96%-ным этанолом (5мл), добавляли 100 мл Н₂О и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества (1,5-2,0 часа). После фильтрации раствора взяли аликвоту (10-20 мл) и титровали 0,01 н раствором гидроксида натрия потенциметрически до рН 7,5 .Содержание свободных гидроксильных групп (К_с) рассчитывали по формуле:

$$K, \% = \frac{N_{\text{NOH}} \cdot V_{\text{NOH}} \cdot 0,0045}{0,1q} \cdot 100, \quad (1)$$

где q- масса очищенного пектина, содержащаяся в аликвоте (1мл 0,1 н раствора NaOH соответствует 0,0045 г карбоксильных групп).

Определение этерифицированных карбоксильных групп [145]. К оттитрованному раствору приливали точно 5 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия, плотно закрыли и оставили на два часа при 20-40⁰С для полного омыления. Избыток щелочи оттитровывали 0,1 н раствором HCl также

потенциометрический до резкого скачка pH. Паралельно проводился холостой опыт. Содержание этерифицированных карбоксильных групп (Кэ) рассчитывали по формуле:

$$K_э = N_{\text{HCl}} \cdot \frac{(V_{\text{HCl}}^1 - V_{\text{HCl}}^{11}) \cdot 0,0045}{0,1q} \cdot 100 \quad (2)$$

где V_{HCl}^1 - объем раствора HCl нормальности N , израсходованного на титрование холостого опыта,

V_{HCl}^{11} - объем раствора HCl, израсходованного на титрование пробы,
 q - масса ПВ, г, содержащегося в аликвоте.

Наряду с этими методами определения функциональных групп, также были использованы традиционные методы определения карбоксильной и сложноэфирной групп. Сущность этих методов заключается в проведении вышеуказанных анализов на отдельных навесках фракций и расчета количества сложноэфирной группы по разности между общей и свободной карбоксильной группой.

2.7. Фотометрическое определение метоксильных групп [146]

Для быстрого гидролиза сложноэфирных групп выбранной фракции при 10 мг пектина растворяли в 8 мл 0,1 N NaOH при комнатной температуре. Через 30 мин к щелочному раствору прилили 2 мл 2 н раствора H_2SO_4 , pH > 4,0. К 1 мл фильтрата прилили 1 мл 3×10^{-2} M KMnO_4 в 4,4 M H_3PO_4 , смесь оставили на 20 мин, затем прилили 0,5 мл свежеприготовленного 0,15 M водного раствора Na_2SO_3 . К 1 мл обесцвеченного раствора добавляли 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты (30 мг/мл) и 3,5 мл H_2SO_4 (82 – 96 %), охлажденной до 0°C. Смесь выдерживали в кипящей водной бане 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и измеряли оптическую плотность при максимуме поглощения (570 нм) относительно нулевого раствора.

Содержание метоксильных групп в массовых процентах вычисляли по формуле:

$$C_{\text{H}_3\text{O}} = \frac{D \cdot 100}{1,03 \cdot K \cdot l \cdot C_1} \quad (3)$$

Где D - оптическая плотность раствора при 570 нм;

l - толщина поглощающего слоя ;

K - условный коэффициент поглощения , равный $6,1 \text{ мл мг}^{-1} \text{ см}^{-1}$;

C_1 - концентрация пектина в исходном растворе, мг/мл;

1,03- отношение молекулярных масс $M \text{ CH}_3\text{OH} / M \text{ CH}_3\text{O}$.

2.8. Карбазольный метод определения уронидных составляющих пектиновых веществ [147]

Перед проведением реакции с карбазолом необходимо провести деметоксилирование, так как различная степень метоксилирования затрудняет получение достоверных результатов. Деметоксилирование проводят при комнатной температуре. Для этого к 0,5 мл раствора ПВ с концентрацией 0,5 мг/мл прилили 2 мл 0,05 н NaOH и через пол часа 2 мл 0,05 н HCl . Затем в пробирки отбирали по 0,5 мл деметоксилированного раствора пектина, помещали в сосуд со льдом и осторожно по каплям приливали 3 мл раствора бората в серной кислоте (250 мг $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ х.ч. в 100 мл H_2SO_4 $\rho=1,84$; химически чистую кислоту прогревали до начала выделения сернистого ангидрида , затем добавляли 0,15 г мочевины, хч). Пробирки с анализируемой пробой встряхивали в охлаждающей смеси и, после завершения реакции, нагревали 6 мин на кипящей водяной бане. После кипячения пробирки охлаждали в сосуде с водой и льдом . В две пробирки с экстрактом пектина и с водой добавляли по 0,1 мл 0,2 % -ного раствора карбазола в абсолютном этаноле (препарат карбазола перекристаллизован из бензола и очищен возгонкой) и вновь помещали в кипящую водяную баню на 10 мин. После охлаждения пробирок измеряли оптическую плотность раствора при 535 нм в кювете с рабочей длиной 1 см.

Контролем служит третья пробирка, в которой смешивали раствор бората в серной кислоте с водой (3: 0,5) .

Содержание галактуроновой кислоты в пектине рассчитывали по формуле :

$$X, \% = \frac{a \cdot V_2 \cdot V \cdot 100}{g \cdot V_3 \cdot V_1 \cdot 1000000} , \quad (4)$$

где а -содержание галактуроновой кислоты в пробе , найденное по калибровочной кривой , мкг;

g-навеска образца , г;

V₁- объем ,взятый для разведения , мл;

V₂-объем, полученный после разведения,мл;

V₃-объем пробы, взятой для реакции с карбазолом,мл;

100- коэффициент перевода в проценты;

1000000- коэффициент перевода в граммы.

2.9. Определение степени набухания микрогеля в воде [148]

Навеску в течение суток выдерживали в воде до равновесного набухания. Далее, образцы поместили в специальную центрифужную пробирку с вмонтированной тефлоновой сеткой и отделили межфазную воду путём центрифугирования при скорости вращения ротора 5000 об/мин., после чего навеску микрогеля снова высушили и определили степень набухания по формуле:

$$S = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} , \quad (5)$$

где W₀ масса сухого образца,

W₁-масса набухшего образца

2.10. Определение растворимости [149]

В колбу с термометром и мешалкой наливали дистиллированную воду и внесли пектин в таком количестве, чтобы он полностью не растворялся. Колбу поместили в термостат 25±0,1°С, и включили мешалку. Через различные

интервалы времени отбирали и взвешивали некоторое количество жидкой фазы. Растворимость пектиновых веществ рассчитали по формуле:

$$\Pi = \frac{P_1}{P_2} \cdot 100\% \quad , \quad \text{где} \quad (6)$$

Π - растворимость, %

P_1 – масса высушенного пектинового вещества, г.

P_2 - масса взятого на анализ раствора, г.

2.11. Определение содержания золы [150]

В предварительно доведенном до постоянного веса тигле взвесили 1г образца. Затем навеску сожгли в муфельной печи и вновь взвесили. Зольность вычислили по формуле:

$$\Pi = \frac{P_1}{P_2} \cdot 100\% \quad , \quad \text{где} \quad (7)$$

Π - зольность, % ;

P_1 -вес продукта после сжигания, г;

P_2 -вес продукта до сжигания, г.

2.12. Количественное определение содержания кальция в макромолекулах пектина [151]

Для определения содержания кальция в растительном сырье, необходимо перевести его из связанного в растворимое состояние. Для растворения кальция необходимы сильные кислоты, такие как HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и др.

Для определения Ca^{2+} в ПВ, необходимое количество (100мг) образца обработали 4н раствором соляной кислоты (20 мл) и нейтрализовали 4н раствором NaOH (20 мл). Полученный раствор разбавили до 100мл, добавили 5 мл аммиачного буферного раствора, $\text{pH}=10-11$ (буферный раствор готовят следующим образом: взвешивают на технических весах 54 г NH_4Cl , отмеряют мензуркой 350 мл концентрированного раствора NH_4OH , смешивают их и разбавляют дистиллированной водой до общего объема 1л. NH_4Cl и NH_4OH не

должны содержать щелочноземельных, цветных и черных металлов). Далее в раствор добавляли 0,5- 1,0 мл раствора индикатора эриохрома черного Т. (вместо раствора индикатора можно взять его порошкообразную смесь с NaCl 1:100, прибавляя ее небольшими порциями до получения винно- розовой окраски раствора). Раствор нагрели до 40°C и титровали 0,05н раствором трилона Б до перехода окраски в сине-зеленую. Если раствор не содержал заметных количеств солей магния, то перед титрованием вводили 5 г комплексоната магния $(Na^+)_2[MgY]^{2-}$ Если в растворе имелось небольшое количество тяжелых металлов, то в него добавляли 0,5 г Na_2S . Содержание кальция вычисляли по формуле:

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{V \cdot N \cdot V_1 \cdot 20,04}{V_2}, \quad (8)$$

где, V-объем раствора полученного после разведения, мл;

V_1 - объем раствора трилона Б, мл;

V_2 - объем пробы раствора, взятой для титрования, мл;

N- нормальность раствора трилона Б;

20.04- эквивалент ионов кальция.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сравнительные исследования распада протопектина корзинки подсолнечника в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции.

Ранее, сотрудниками лаборатории ВМС Института химии было установлено, что в процессе кислотного гидролиза в статическом режиме (СР) ионы водорода, помимо каталитического воздействия, частично расходуются на извлечение ионов Ca^{2+} из сетчатой структуры ПП, что вызывает возрастание величины рН раствора в ходе реакции, снижает скорость реакции и ухудшает качество получаемых ПВ [152].

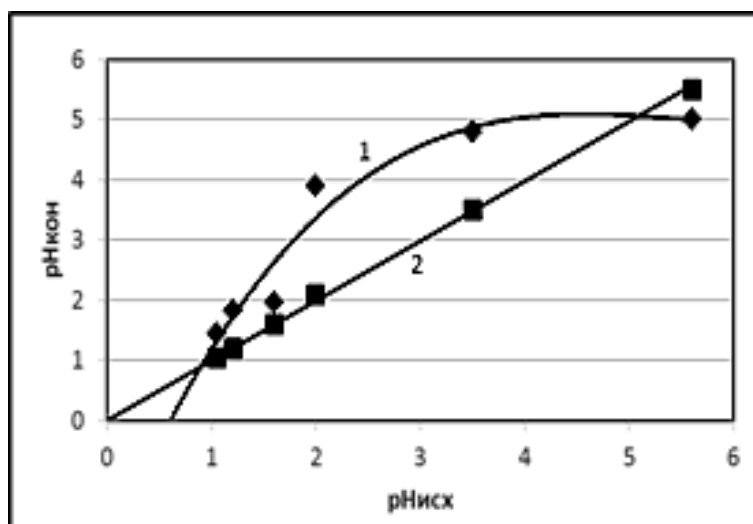


Рисунок 5 - Взаимосвязь рН исходного раствора ($\text{pH}_{\text{исх}}$) и рН реакционной среды ($\text{pH}_{\text{кон}}$) в процессе гидролиз-экстракции в условиях статического (1) и динамического режимов (2).

В то же время, при кислотном гидролизе КП в динамическом режиме (ДР) непрерывный ток раствора-гидролизата обеспечивает неизменность величины рН (рис. 5). Изменение численных значений суммарного распада ПП при гидролизе в статике и динамике, носит несхожий характер (рис. 6, табл. 1,2) [153].

Таблица 1

Выход фракций при статическом способе гидролиз-экстракции ПП КП

pНисх	pНк	Выход фракций					Характеристики МГ							Характеристики ПВ						
		МГ, %	ПВ, %	ОС, %	Сумма, %	КС, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ %	S, г/г	балл. в-ва, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ %	S, г/г	балл. в-ва, %
1,05	1,45	5,1	11,1	15,6	31,8	68,2	67,2	10,98	4,32	28,24	4,00	24,80	9,4	64,8	8,46	6,66	44,05	0,75	37,82	8,6
1,20	1,82	4,3	10,2	15,1	29,6	70,4	66,6	11,34	3,96	25,88	4,25	21,23	10,8	62,0	9,00	6,48	41,86	0,75	35,94	10,2
1,60	1,95	2,8	7,4	13,5	23,7	76,3	64,8	11,70	3,60	23,53	4,25	20,37	12,3	58,8	9,36	5,76	38,10	1,00	33,65	11,4
2,00	3,90	1,2	5,8	12,8	19,8	80,2	63,6	11,88	3,42	22,35	4,75	19,44	16,2	56,4	10,08	5,22	34,12	1,25	29,14	12,9
3,50	4,80	0,8	4,6	10,0	15,4	84,6	58,8	12,24	3,06	20,00	4,75	17,92	18,4	52,4	10,26	4,86	32,14	1,5	27,23	13,5
5,60	5,00	0,4	3	9,6	13,0	87,0	56,4	12,60	2,70	17,65	5,00	11,42	24,8	50	10,44	4,68	30,95	1,5	25,54	13,6

Таблица 2

Выход фракций при динамическом способе гидролиз-экстракции ПП КП

pНисх	pНк	Выход фракций					Характеристики МГ							Характеристики ПВ						
		МГ, %	ПВ, %	ОС, %	Сумма, %	КС, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ %	S, г/г	балл. в-ва, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ %	S, г/г	балл. в-ва, %
1,05	1,05	15,5	16,2	25,1	56,8	43,2	73,2	8,82	5,76	39,51	3,00	44,40	5,8	68,2	8,10	6,84	45,78	0,50	45,78	4,3
1,20	1,20	15,4	15,6	24,7	55,7	44,3	70,8	9,18	5,58	37,80	3,00	42,80	6,0	67,0	8,46	6,48	43,37	0,50	42,96	4,9
1,60	1,60	14,9	14,2	24,5	53,6	46,4	69,0	9,36	5,22	35,80	3,25	37,63	6,4	65,8	8,64	6,30	42,17	0,75	41,86	5,5
2,00	2,10	14,6	12,3	23,5	50,4	49,6	67,8	9,72	4,86	33,33	3,50	33,68	7,8	64,2	8,82	6,12	40,96	1,00	40,77	6,2
3,50	3,51	3,9	9,5	22,6	36,0	64,0	63,6	10,08	4,50	30,86	3,75	30,52	9,3	54,0	8,82	5,94	40,24	1,00	38,25	6,9
5,60	5,00	0,00	6,0	22,0	28,0	72,0								50,4	9,00	5,76	39,02	1,25	37,36	7,1

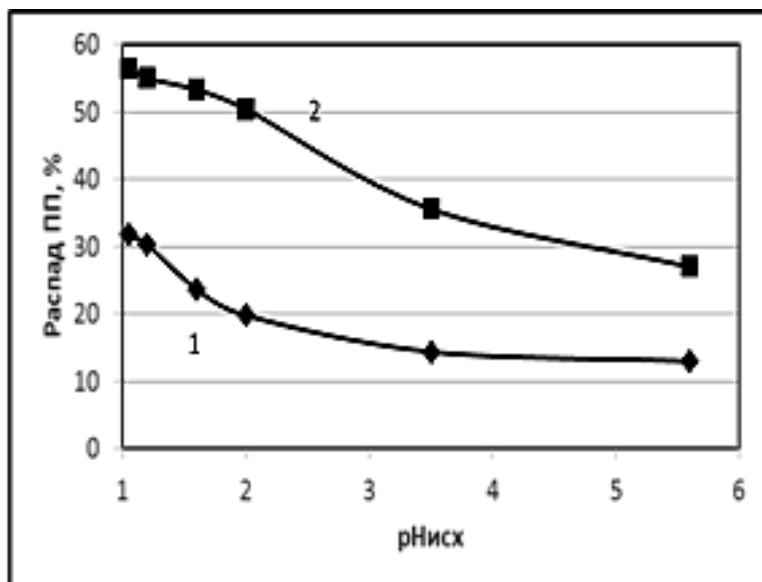


Рисунок 6 - Суммарный распад ПП КП от рН раствора при статическом (1) и динамическом (2) режимах.

При возрастании величины рН распад протопектина снижается, как в статическом, так и в динамическом режиме, но, в последнем случае, содержание распавшегося ПП практически вдвое превышает аналогичный показатель в СР. Сравнительные значения выхода продуктов реакции распада ПП КП, полученных различными методами представлены в таблице 1 и 2.

Как видно, проведение гидролиз-экстракции в ДР положительно сказывается на выходе всех фракций ПП КП. Как в статическом, так и в динамическом режиме, максимального значения выхода фракций удается достичь в области рН 1,05. Выход ПВ в ДР при рН 1,05 и 1,2 превышает аналогичный показатель в статике на 5 % и, далее, сохраняет высокое значение до рН 3,5. В статическом режиме в этой же области рН наблюдается резкое снижение выхода ПВ. Отличие в значении выхода ОС аналогично ПВ, но в ДР снижение данного показателя практически не наблюдается. Даже при водной экстракции (рН=5,6) выход ОС имеет высокое значение. Выход МГ, плавно снижающийся в статическом режиме, в динамике превышает аналогичное значение в 3-7 раз при рН 1,05-2,0 (табл. 1 и 2). При водной экстракции (рН=5,6) выделения МГ не наблюдается. Данный факт объясняется тем, что концентрации ионов водорода

недостаточно для разрыва межмолекулярных связей и извлечения сетчатого полимера – микрогеля [153].

При увеличении величины рН, в обоих режимах гидролиза, содержание остатков ГК и ее СЭ снижается, но в динамике, по сравнению со статикой, темп снижения менее выражен (рис. 7).

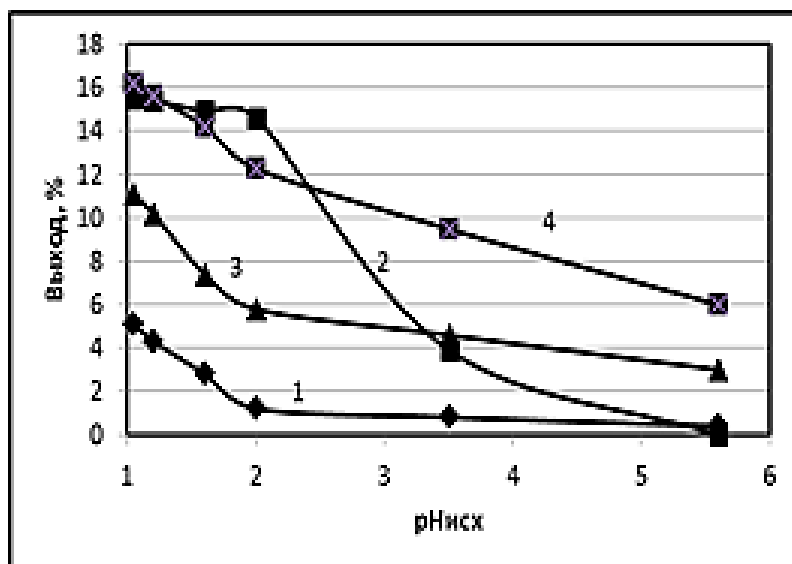


Рисунок 7 - Зависимость остатков ГК (1,2) и степени их этерификации (3,4) от рН гидролизующего растворов в СР (1,3) и ДР (2,4).

Обогащение ПВ звеньями ГК в ДР гидролиз-экстракции указывает на улучшение качества целевого продукта. Оптимальное значение данного параметра удается сохранить до рН=3,5. В статическом режиме содержание ГК снижается, начиная с рН=1,6, что практически делает нецелесообразным получение ПВ при данном значении рН. Из рисунка 3, также видно, что СЭ пектиновых веществ, полученных в ДР, при прочих равных условиях, превышает аналогичный показатель ПВ, полученных в СР [153].

Следует отметить ещё одно преимущество метода динамического гидролиза. Из данных таблиц 1 и 2 видно, что ПВ, полученные в статическом режиме гидролиз-экстракции, имеют достаточно высокое содержание балластных веществ (БВ) (красителей, низкомолекулярных фракций, жирно-восковых веществ и т.д.), которое возрастает с увеличением величины рН. Данный факт существенно ухудшает качество ПВ и требует включения дополнительной

операции в технологический процесс производства. У пектиновых веществ, полученных в динамическом режиме, содержание БВ при всех значениях рН раствора практически вдвое ниже по сравнению с ПВ, полученными в статическом режиме.

Таким образом, анализ выше представленных сравнительных экспериментальных данных свидетельствует о значительном преимуществе применения метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме. При этом удастся получить компоненты пектиновых веществ с высоким выходом и оптимальными параметрами в широкой области рН раствора.

Необходимо отметить, что используя метод кислотного гидролиза в ДР, с использованием колончатого экстрактора, возможно совмещение стадии гидролиз-экстракции и фракционирования [136, 154].

Данные, представленные на рисунках 8-10, наглядно демонстрируют процесс распада ПП КП. В начале гидролиз – экстракции наблюдается выделение сетчатого полимера – МГ, в кинетике выхода которого наблюдается максимум, приходящийся на третью фракцию (V раствора=150 мл, $t=18$ минут) (рисунок 8). Далее, выход МГ резко снижается, стремясь к нулю [154].

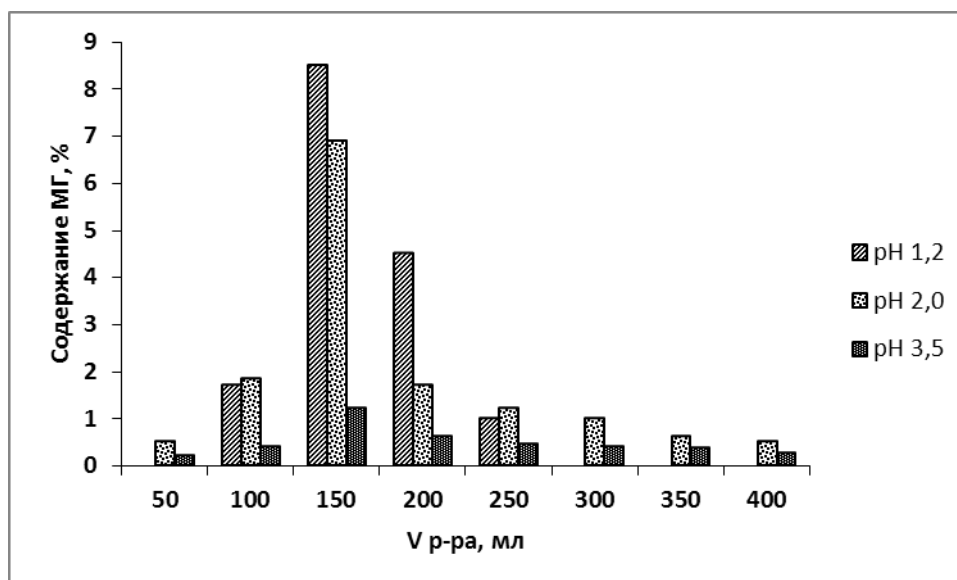


Рисунок 8 - Содержание МГ во фракциях ПП КП.

В области снижения выхода МГ происходит увеличение содержания ПВ в выходящем растворе. При этом содержание ПВ в первых трех фракциях было незначительным. Резкое возрастание выхода ПВ наблюдается в пятой фракции (V раствора = 250 мл, $t = 30$) минут, после чего данная величина стабилизируется, оставаясь практически постоянной в течение всего процесса гидролиз-экстракции (рисунок 9). Выход ОС остается практически неизменным до пятой фракции, после чего непрерывно увеличивается (рис. 10).

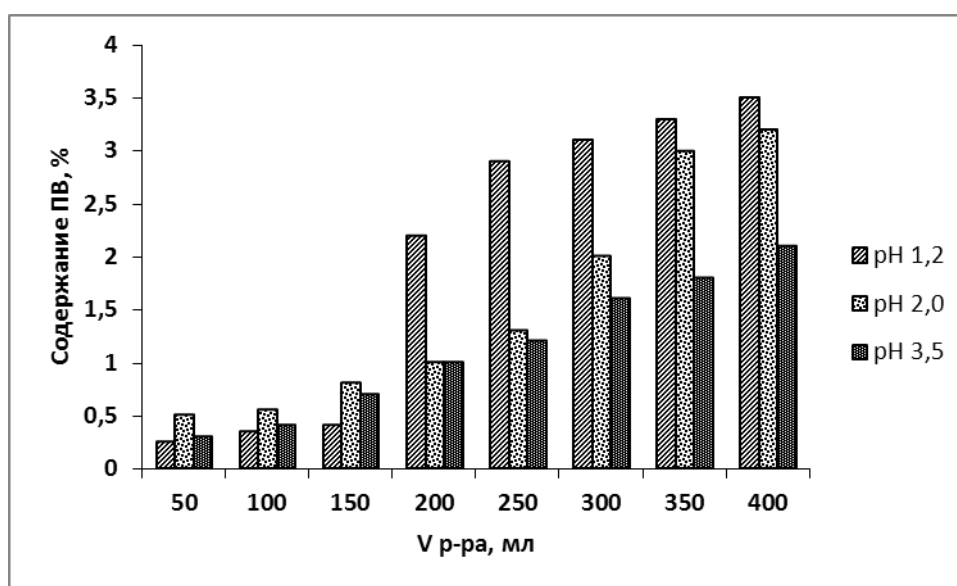


Рисунок 9 - Содержание ПВ во фракциях ПП КП.

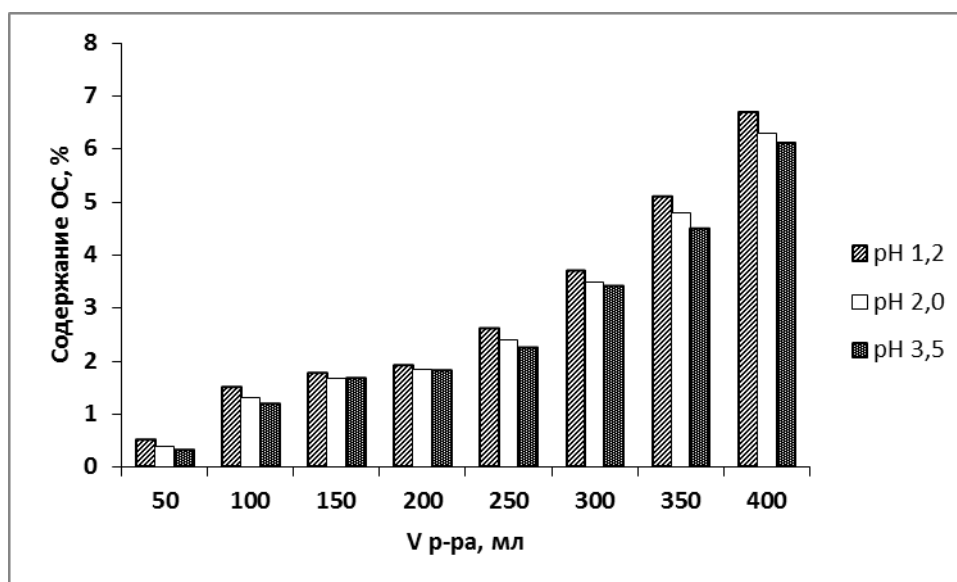


Рисунок 10 - Содержание ОС во фракциях ПП КП.

Закономерности распределение МГ, ПВ и ОС во фракциях полученных в условиях ДР в определенной степени подтверждает ранее высказанные

предположение о последовательном распаде ПП КП на МГ, ПВ и ОС [159]. В то же время последовательность выхода МГ, ПВ и ОС из колонки (рис.8-10) является весьма схожими с гель-хроматографическим процессом фракционирования высокомолекулярных веществ.

Распределение основного компонента пектиновых веществ - остатков галактуроновой кислоты и их степени этерификации в МГ и ПВ приводятся соответственно в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Содержание остатков ГК и их СЭ во фракциях МГ

V p-ра, мл	pH 1,2		pH 2,0		pH 3,5	
	ГК	СЭ	ГК	СЭ	ГК	СЭ
50	0	0	63	31,4	61,2	30,23
100	64,2	33,72	63,6	32,56	62,4	31,4
150	82,2	43,96	81	43,48	76,8	42,22
200	70,8	40,23	70,2	39,08	67,2	38,64
250	67,2	30,23	66	29,89	64,8	28,74
300	0	0	63	28,74	60,6	27,59
350	0	0	62,4	27,91	58,8	26,44
400	0	0	60	27,91	54	25,29

Таблица 4

Содержание звеньев ГК и их СЭ во фракциях ПВ

V p-ра, мл	pH 1,2		pH 2,0		pH 3,5	
	ГК	СЭ	ГК	СЭ	ГК	СЭ
50	40,8	32,53	38,4	28,4	34,8	27,16
100	56,4	35,71	54	33,33	48	31,33
150	63,6	38,1	60	36,9	52,8	35,71
200	72	48,89	70,8	46,67	57	44,44
250	76,2	51,11	74	48,89	58,8	46,67
300	74,4	50	72	45,45	56,4	44,32

350	68,4	44,19	66	43,18	53,4	40,91
400	60,6	39,53	60	35,71	52,2	35,63

Как видно, в начале процесса гидролиз – экстракции ПП КП, как МГ, так и ПВ отличаются сравнительно невысоким содержанием звеньев ГК. Далее, в кинетических кривых появляется максимум, приходящийся в микрогеле на третью фракцию, а в ПВ – на пятую [154].

Степень этерификации, как МГ, так и ПВ (табл. 3 и 4) также проходит через максимум, приходящийся на те же фракции, что и для ГК. Для всех значений рН закономерность изменения значений выходов МГ, ПВ и ОС, содержания остатков звеньев ГК и её степени этерификации остается общей.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на преимущество применения метода гидролиз-экстракции в ДР. При этом удастся получить пектиновые вещества с высоким выходом и оптимальными параметрами в широкой области рН раствора.

3.2. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора

Как правило, процесс каталитического распада ПП растительных клеток рассматривался в статическом режиме. В динамическом режиме, когда растительная клетка находится в потоке растворителя, процессы диффузии, как кислотного катализатора, так и продуктов распада ПП, их сорбция и десорбция существенно изменяются, что приводит к изменению, как выхода отдельных компонентов, так и их структуры [155].

В связи с этим целью настоящей части работы явилось изучение процесса распада ПП корзинки подсолнечника в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке растворителя.

В качестве сырья использовались корзинки подсолнечника. Как уже отмечалось ранее, отличительной чертой КП является высокое содержание в них

ионов кальция и для извлечения целевого продукта необходимы высокая температура, воздействие сильных кислот в течение длительного времени. Исходя из этого, для удаления ионов Ca^{2+} по реакции ионного обмена использовалась предварительная обработка КП 1-3 М растворами хлорида натрия. Затем, измельченные набухшие КП помещали в колончатый экстрактор и при постоянной температуре (85°C) и $\text{pH}=1,2$ устанавливали скорость элюента на выходе из колонки 6 мл/мин. Общая продолжительность процесса гидролиз-экстракции в потоке составляла 60 мин. Раствор-гидролизат последовательно собирали в отдельные ёмкости по 50 мл. Полученные фракции после охлаждения нейтрализовали при помощи аммиака до $\text{pH} = 3.5$ и разделяли каждую на МГ, ПВ и ОС по ранее разработанной методике (Табл.5-8). Далее, колончатый экстрактор с находящимся в нём сырьём, тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов. Остатки клеточной стенки извлекали из колончатого экстрактора и высушивали при $55-60^{\circ}\text{C}$ для установления массы распавшихся компонентов [155].

На рисунке 11 приводится динамика распада ПП КП на МГ и ПВ, из которого следует, что наибольший выход МГ наблюдается, как следовало и ожидать, для образцов КП без предварительной обработки раствором NaCl . После обработки исходного сырья раствором NaCl , выход МГ закономерно уменьшается, а выход ПВ увеличивается.

Рассмотрим динамику выхода фракций в пересчете на содержание остатков галактуроновой кислоты ($n(\text{ГК})$) на единицу исходной массы КП (рис. 12).

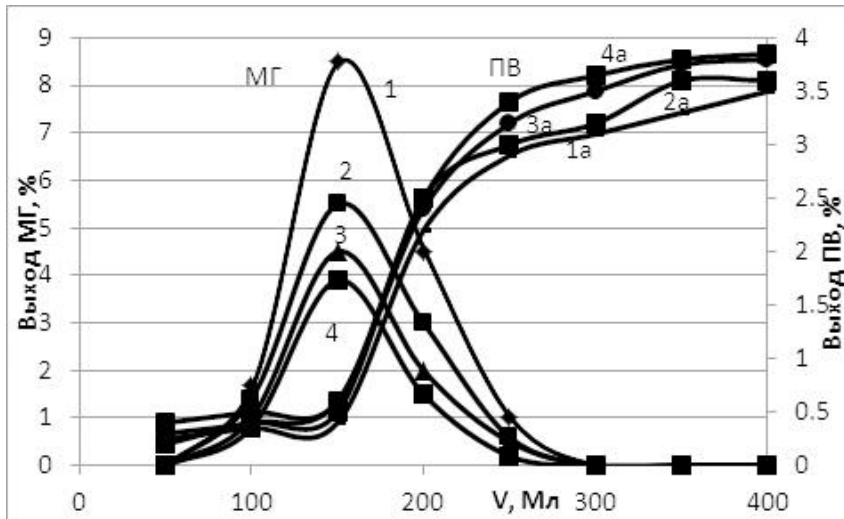


Рисунок 11- Динамика выхода фракций МГ (1-4) и ПВ (1а-4а) для образцов без предварительной обработки (1,1а) и обработанных растворами NaCl при концентрациях: 1М (2,2а), 2М (3,3а) и 3М (4,4а).

Таблица 5

Фракционное разделение продуктов распада ПП КП без предварительной обработки

Vp-ра, мл	Выход и параметры фракций, %																	
	МГ								ПВ								ОС	Сумма, %
	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	Балл. в-ва, %	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	Балл. в-ва, %	Выход, %	
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25	40,8	10,08	4,86	32,53	1,00	25,87	5,20	0,50	0,75
100	1,70	64,20	10,26	5,22	33,72	3,00	41,17	7,00	0,35	56,4	9,72	5,40	35,71	1,00	38,68	4,90	1,50	3,55
150	8,50	82,20	9,18	7,20	43,96	2,50	46,84	4,60	0,40	63,6	9,36	5,76	38,10	0,75	42,89	4,60	1,75	10,65
200	4,50	70,80	9,36	6,30	40,23	3,25	43,21	5,10	2,20	72,0	8,28	7,92	48,89	0,25	48,32	4,20	1,90	8,60
250	1,00	67,20	10,80	4,68	30,23	3,50	31,17	5,60	2,90	76,2	7,92	8,28	51,11	0,25	46,68	3,50	2,60	6,50
300	0	0	0	0	0	0	0	0	3,10	74,4	8,10	8,10	50,00	0,25	44,96	3,80	3,70	6,80
350	0	0	0	0	0	0	0	0	3,30	68,4	8,64	6,84	44,19	0,50	41,22	4,10	5,10	8,40
400	0	0	0	0	0	0	0	0	3,50	60,6	9,36	5,76	39,53	1,00	40,31	4,70	6,70	10,20
сумма	15,7								16,0								23,75	55,45

Таблица 6

Фракционное разделение продуктов распада ПП КП при предварительной обработке 1М раствором NaCl

V p-ра, мл	Выход и параметры фракций, %																	
	МГ								ПВ								ОС	сумма
	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	Балл. в-ва, %	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	Балл. в-ва, %	Выход, %	
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	42	9,9	5,04	33,73	1,25	26,24	4,8	1,2	1,4
100	1,40	67,2	9,90	5,58	36,05	2,75	40,98	6,7	0,4	58,8	9,54	5,58	36,9	1	39,12	4,3	1,9	3,7
150	5,50	82,8	8,28	8,10	49,45	2,50	47,95	4,3	0,5	64,8	9	6,12	40,48	0,75	48,31	4	2,3	8,3
200	3,00	71,4	8,46	7,56	47,19	2,50	45,72	4,8	2,5	76,2	8,1	8,1	50	0,25	51,36	3,5	2,75	8,25
250	0,60	62,4	10,44	5,04	32,56	3,25	34,47	5,2	3,0	78	7,74	8,46	52,22	0,25	52,72	2,9	3,6	7,2
300	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2	77,4	7,92	8,28	51,11	0,25	47,63	3,2	5,1	8,3
350	0	0	0	0	0	0	0	0	3,6	69,6	8,46	6,84	44,71	0,5	46,96	3,6	6,3	9,9
400	0	0	0	0	0	0	0	0	3,6	62,4	8,82	6,3	41,67	0,5	42,26	4,1	7,2	10,8
сумма	10,5								17								30,35	57,85

Таблица 7

Фракционное разделение продуктов распада ПП КП при предварительной обработке 2М раствором NaCl*

V р-ра, мл	Выход и параметры фракций, %																	
	МГ								ПВ								ОС	сумма
	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	балл. в-ва, %	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	балл. в-ва, %	Выход, %	
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0,30	44,4	9,72	5,22	34,94	0,5	27,12	4,1	1,00	1,30
100	1,00	68,4	9,54	5,94	38,37	2,50	45,24	6,0	0,40	61,2	9,36	5,76	38,1	0,5	39,54	3,5	2,00	3,40
150	4,50	84,0	8,10	8,28	50,55	2,25	50,52	3,9	0,60	67,2	8,64	6,48	42,86	0,5	49,6	3,2	2,55	7,65
200	2,00	73,2	8,28	7,74	48,31	2,50	48,06	4,2	2,40	78,0	7,92	8,28	51,11	0,25	53,44	2,7	2,95	7,35
250	0,50	66,0	10,08	5,40	34,88	3,00	37,40	4,5	3,20	79,2	7,56	8,64	53,33	0,25	55,23	2,3	3,40	7,10
300	0	0	0	0	0	0	0	0	3,50	78,6	7,74	8,28	51,69	0,25	50,14	2,7	5,80	9,30
350	0	0	0	0	0	0	0	0	3,75	74,4	8,28	7,2	46,51	0,25	47,34	2,9	7,80	11,55
400	0	0	0	0	0	0	0	0	3,80	68,4	8,64	6,48	42,86	0,5	44,64	3,1	10,05	13,85
сумма	8,00								17,95								35,55	61,5

Таблица 8

Фракционное разделение продуктов распада ПП КП при предварительной обработке 3М раствором NaCl*

V р-ра, мл	выход и параметры фракций, %																	
	МГ								ПВ								ОС	сумма
	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	балл. в-ва, %	Выход, %	ГК, %	Кс	Кэ	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	балл. в-ва, %	Выход, %	
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	51,6	9,36	5,4	36,59	0,5	30,16	3,6	0,8	1,20
100	0,8	72	9	6,48	41,86	2,25	45,42	4,9	0,5	66	9	5,94	39,76	0,5	39,63	3,1	2,1	3,40
150	3,9	86,4	7,56	8,82	53,85	2	53,24	3,2	0,6	70,8	7,92	7,2	47,62	0,25	50,27	2,8	2,6	7,10
200	1,5	79,2	8,1	7,92	49,44	2,25	51,24	3,7	2,5	82,2	7,2	9	55,56	0,25	55,61	2,4	3	7,00
250	0,2	69	9,54	5,94	38,37	2,75	39,62	3,8	3,4	84	6,84	9,36	57,78	0,25	56,8	1,8	3,5	7,10
300	0	0	0	0	0	0	0	0	3,65	82,8	7,38	8,46	53,41	0,25	52,09	2,3	6,1	9,75
350	0	0	0	0	0	0	0	0	3,8	77,4	7,74	7,74	50	0,25	48,52	2,5	7,9	11,70
400	0	0	0	0	0	0	0	0	3,85	72	8,28	6,84	45,24	0,5	45,14	2,6	11	14,85
сумма	6,4								18,7								37	62,1

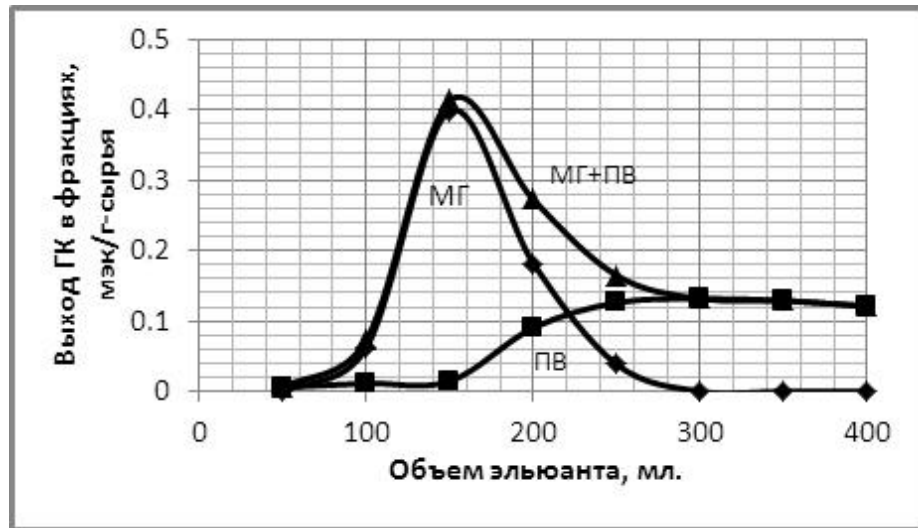


Рисунок 12 - Динамика выхода фракций МГ(1), ПВ (2) и их суммы (3) в расчёте на число молей остатков ГК на единицу массы исходного сырья.

Из представленного рисунка видно, что выход МГ в зависимости от объёма элюанта имеет экстремальный вид, а образование ПВ начинается после достижения выхода МГ максимальной точки. Учитывая тот факт, что фракции ОС содержат, в основном, низкомолекулярные компоненты с низким содержанием ГК, они не принимаются во внимание. Это не оказывает существенного влияния на установление основных закономерностей процесса распада ПП, но в значительной степени упрощает ход кинетических расчётов. При этом первоначальное содержание ПП в КП принимается равным суммарному количеству фракций МГ и ПВ (рис. 12) после полного завершения процесса распада. Исходные экспериментальные данные и результаты расчета кинетических параметров представлены в таблице 9.

Обработку экспериментальных данных по распаду ПП проводили по уравнению скорости химической реакции, протекающей в потоке:

$$n_o x = -n_o \frac{1+\beta}{\beta} \ln(1-x) - k \frac{PV}{\beta RT}, \quad (9)$$

Где: n_o – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ) после завершения процесса распада ПП или содержание остатков ГК в исходном ПП в расчёте на один грамм КП, мэк/г-сырья; x – доля остатков ГК в распавшемся ПП при данном

объеме элюента; P – давление; V – объем колонки; R – газовая постоянная; T – температура. Если обозначить $n_0x=Z$ и $-n_0 \ln(1-x)=Y$, то уравнение (1) будет описывать прямую линию с отрезком на оси ординат $-k(PV/\beta RT)$ и тангенсом угла φ наклона $tg\varphi=(1+\beta)/\beta$, что позволяет оценить величины β и k .

Таблица 9

Выход суммарного содержания продуктов распада ПП и данные расчёта кинетических параметров процесса в потоке раствора HCl^*

Объём фракции, мл	m(МГ+ПВ), мг	m(ГК), мг	n(остГК), мэк/г-сырья	x	Z=x*n ₀	Y= (-1)n ₀ *Ln(1-x)
50	2.5	1.02	0.0058	0.0044		
100	20.5	12.89	0.0736	0.0561	0.0758	0.8468
150	89	72.41	0.4138	0.3153	0.4971	0.9649
200	67	47.70	0.2726	0.2077	0.3055	0.6679
250	39	28.82	0.1647	0.1255	0.1760	0.2332
300	31	23.06	0.1318	0.1004	0.1389	0.0000
350	33	22.57	0.1290	0.0983	0.1358	0.0000
400	35	21.21	0.1212	0.0923	0.1272	0.0000
сумма	317	229.69	1.3125	1.0000		

* КП без предварительной обработки, рН=1,2; t=85°C; τ=60 мин; v=6 мл/мин, ММ(ГК)= 189, ММ(остГК)=175, m(КП) = 1гр.

На рисунке 13 приводится график зависимости величины Z от Y , построенный, согласно уравнению (9) для образцов КП, предварительно обработанных раствором NaCl различной концентрации и без соответствующей обработки. Из рисунка 13 видно, что для всех исследованных образцов зависимость величин Z и Y достаточно хорошо укладывается в прямолинейную, что позволяет определить величину k и другие параметры уравнения (9). Соответствующие данные приводятся в таблице 10.

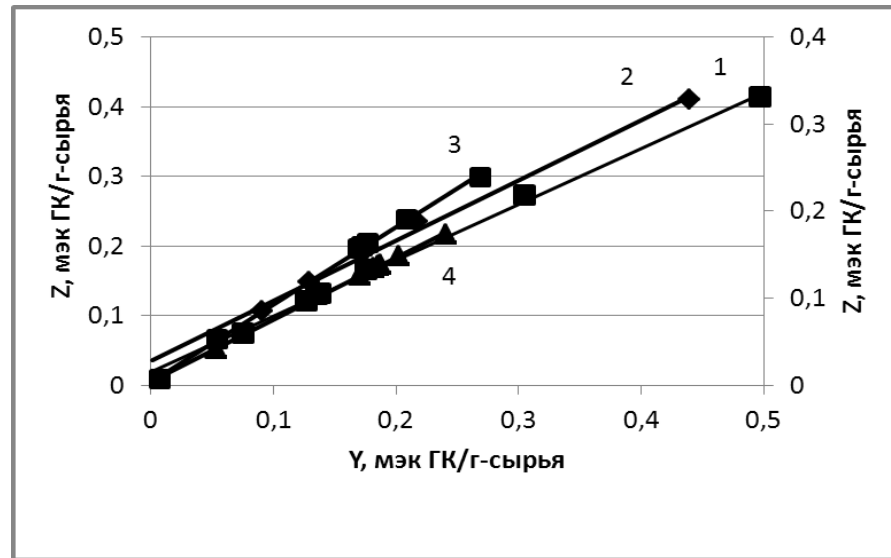


Рисунок 13 - Зависимость Z от Y для каталитического распада ПП корзинки подсолнечника в потоке растворов NaCl при концентрации: 0 (1), 1(2), 2(3) и 3М (4). Кривые 1 и 4 расположены по основной вертикальной оси, а остальные – по вспомогательной.

Таблица 10
 Параметры кинетического уравнения (9) для распада ПП КП при предварительной обработке исходного сырья растворами NaCl различной концентрации*

C(NaCl), М	Уравнение корреляции	R^2	β	k
0	$Z = 0.8035Y + 0.0195$	0.9983	-5.089	12.09
1	$Z = 0.691Y + 0.0286$	0.9964	-3.236	11.28
2	$Z = 0.8915Y + 0.0039$	0.9988	-9.217	4.38
3	$Z = 0.8865Y + 0.006$	0.9993	-8.696	6.36

* $V=241.15 \text{ см}^3$, $P=1 \text{ атм}$, $T=358.15^\circ\text{К}$, $R=82.06 \text{ (атм}\cdot\text{см}^3)/((\text{мэк/г-сырья})^\circ\text{К})$.

Корреляционные уравнения, представленные в табл. 9, и соответствующие величины коэффициента корреляции (R^2) ещё раз свидетельствуют о хорошей применимости уравнения (9) для описания процессов распада ПП КП в динамическом режиме.

Аналогичное исследование было проведено для образцов КП при температуре 60 и 70 °С. Показано, что и в этом случае взаимосвязь параметров Z и Y достаточно хорошо описывается корреляционными уравнениями:

$Z=0.8639Y+0.0031$ ($R^2=0.9994$, 60°C) и $Z=0.8555Y + 0.0067$ ($R^2=0.9978$, 70°C). Из этих данных были рассчитаны величины β и k равные $\beta=-7.348$, $k=2.58(60^\circ\text{C})$ и $\beta=-6.920$, $k=5.41(70^\circ\text{C})$. На основании этих данных и используя величину k при температуре 85°C (табл.11) по уравнению Аррениуса был построен график зависимости величин $\ln k$ от $1/T$, хорошо описывающийся корреляционным уравнением $\ln k=-7322.1(1/T)+22.963$ ($R^2=0.9949$), что позволило оценить энергию активации процесса распада ПП, равную $E_a=60.81\text{ кДж/(моль(ГК))}$.

Таким образом, экспериментальные данные по распаду протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме достаточно хорошо можно описать на основании общей закономерности кинетики химической реакции, протекающей в потоке растворителя [155].

3.3. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке

Вышеописанный процесс распада протопектина (ПП) растительных клеток рассматривался на основе необратимой реакции первого порядка, протекающей в потоке гидролизующего раствора. В то же время, многие экспериментальные данные свидетельствуют о последовательности реакции распада ПП с образованием водонабухающего гидрогеля, как промежуточного соединения. Ранее в лаборатории ВМС Института химии им. В.И.Никитина АН РТ была изучена кинетика распада протопектина в статических условиях, как последовательная реакция образования микрогеля (МГ) и пектиновых веществ (ПВ), и соответствующие результаты приводятся в ряде публикаций [139, 152]. В связи с этим целью настоящей части работы является изучение процесса распада ПП КП в ДР и оценка кинетических параметров процесса на основе последовательной реакции, протекающей в потоке растворителя.

В таблице 11 приводится динамика распада протопектина корзинки подсолнечника на МГ и ПВ. Рассмотрим динамику суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остатки ГК при различной температуре (рис. 14). Во всех случаях зависимость выхода носит экстремальный характер, с ростом температуры

область максимума смещается в сторону начала оси координат, а значение выхода возрастает.

Таблица 11

Выход продуктов распада ПП КП и содержание в них остатков ГК

V(р-ра), мл	МГ					ПВ				
	Вых (МГ), %	ГК, %	m (МГ), г	m(ГК), мг	n (остГК), мэк/г-сырья	Вых (ПВ), %	ГК, %	m (ПВ), г	m (ГК), мг	n (остГК), мэк/г-сырья
50	0	0	0	0	0.00000	0.3	40.8	0.0025	1.02	0.00583
100	1.7	64.2	0.0170	10.91	0.06237	0.4	56.4	0.0035	1.97	0.01128
150	8.5	82.2	0.0850	69.87	0.39926	0.4	63.6	0.0040	2.54	0.01454
200	4.5	70.8	0.0450	31.86	0.18206	2.2	72.0	0.0220	15.84	0.09051
250	1.0	67.2	0.0100	6.72	0.03840	2.9	76.2	0.0290	22.10	0.12627
300	0.0	0.0	0.0000	0.00	0.00000	3.1	74.4	0.0310	23.06	0.13179
350	0.0	0.0	0.0000	0.00	0.00000	3.3	68.4	0.0330	22.57	0.12898
400	0.0	0	0.0000	0.00	0.00000	3.5	60.6	0.0350	21.21	0.12120
Σ	15.7		0.157	119.36	0.68208	16.0		0.1600	110.32	0.63041

Примечание: КП без предварительной обработки, pH=1.2, t=85°C, v(потока)=6 мл/мин, MM(остГК)=175, m(сырья)=20г, диаметр колонки 32мм, высота колонки = 300мм.

Согласно предположению о равенстве исходного содержания ПП суммарному количеству фракций МГ и ПВ и, пересчитывая их на содержание остатков ГК, можно определить исходную концентрацию (n_0) протопектина [156]. Обработку экспериментальных данных по распаду ПП можно провести согласно уравнению последовательной необратимой реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), протекающей в потоке в следующем виде:

$$k_1 = n_0 \frac{RT}{PV(1-K)} \left\{ -v_2(1-K) \ln(1-x) - [v_1 - 1 + K(1-v_2)]x + \frac{v_2 - v_1}{K} (1-x)^K - \frac{v_2 - v_1}{K} \right\}. \quad (10)$$

Где: n_0 – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ), после завершения процесса распада ПП или содержание остатков ГК в исходном ПП в расчете на один грамм КП (мэк/г-сырья), x – доля звеньев ГК в распавшемся ПП при данном объеме элюента, P – давление (атм.), V – объём колонки (см^3), R – газовая постоянная ($\text{см}^3 \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град}$), T – температура, K . Величина K , входящая в уравнение (10), определяется по уравнению:

$$(1-x_m)^{K-1} = \frac{1}{K}, \quad (11)$$

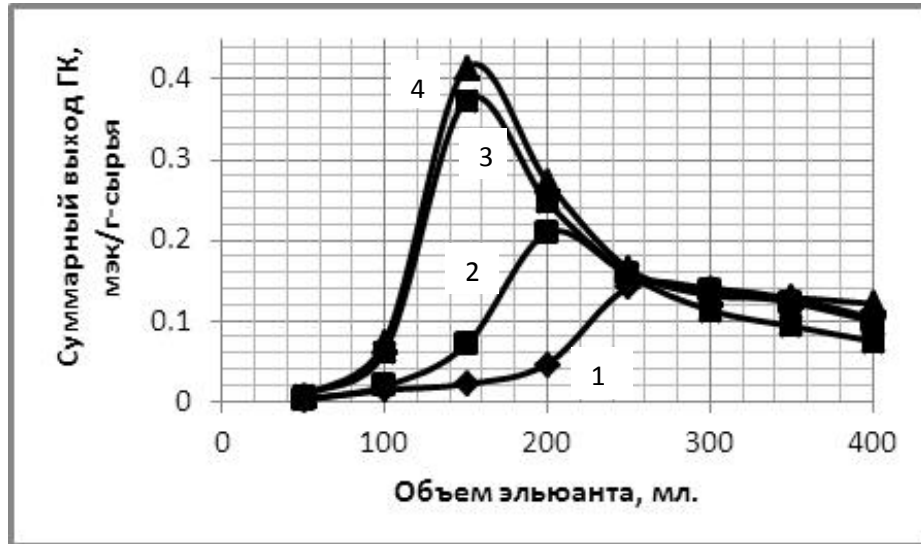


Рисунок 14 - Динамика суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остаток ГК при температурах 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95 °C (4).

где x_m – количество распавшегося ПП, соответствующее максимальному выходу МГ (рис. 14).

Прологарифмировав выражение (11), получим:

$$(1 - K) \ln(1 - x_m) = \ln K \quad (12)$$

Обозначим:

$$(1 - K) \ln(1 - x_m) = Z,$$

$$\ln K = U \quad (13)$$

Для данного значения величины x_m по заданным величинам K рассчитываются величины U и Z , построив график для уравнений 4 и 5, по точке пересечения Z с U определяют искомый корень, т.е. значение K .

Таким образом, находя величину K из экспериментальных данных, определяя общее превращение ПП (x_m , рис. 14), соответствующее максимальному выходу МГ, по уравнению (10), можно вычислить константу скорости первой реакции (k_1). Используя эти величины, можно определить константу скорости второй реакции (k_2) из следующего уравнения:

$$K = \frac{k_2 V_1}{k_1 V_2} \quad (14)$$

На рисунке 15 для образцов КП, подвергавшихся гидролизу при различной температуре, приводится график зависимости параметров Z от U от величины K , построенный согласно уравнения (13). Видно, что при всех значениях температуры наблюдается пересечение кривых Z и U , причем, с ростом температуры гидролиза эти точки смещаются в область начала координат.

Для определения величины n_0 , входящей в уравнение (10), необходимо измерять зависимость суммарного количества ГК, отнесённого на единицу исходного сырья в зависимости от объёма фракций при различных температурах (рис. 16). Максимальный суммарный выход остатков ГК, фактически является общим количеством ГК в исходном сырье n_0 .

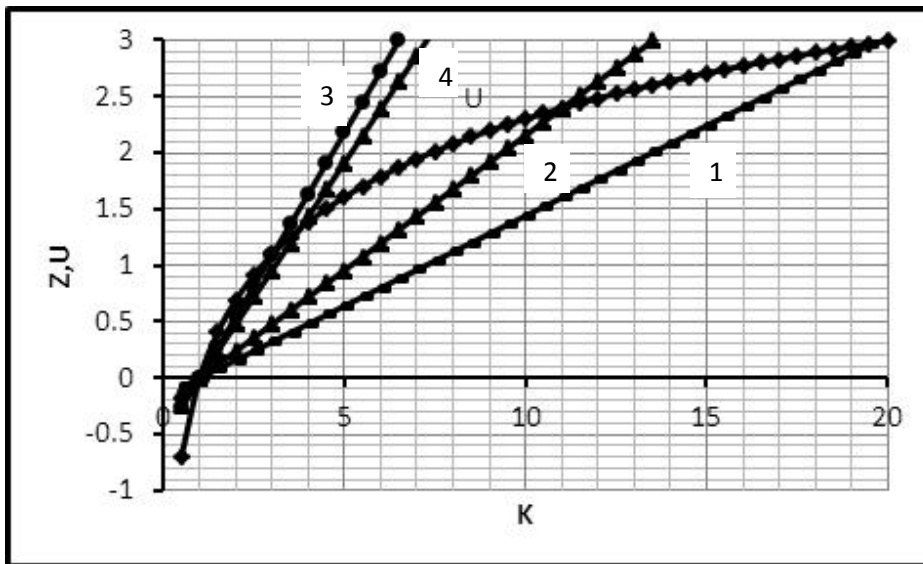


Рисунок 15 - Зависимость параметров Z и U от величины K для реакции распада ПП при 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°C (4).

Анализ представленных на рисунке 16 экспериментальных данных свидетельствует о том, что кривые достигают предела при температуре 85 °С и выходе ГК в области более 1,3 мэк/г-сырья. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к возрастанию выхода суммарного количества МГ и ГК. Поэтому искомое значение n_0 было принято за 1,3125 мэк/г-сырья. Установив численные значения n_0 и K , определив величину x_m из данных рисунка 14, для расчета величины k_1 необходимо было определять значение v_1 и v_2 , которые рассчитывали по формулам:

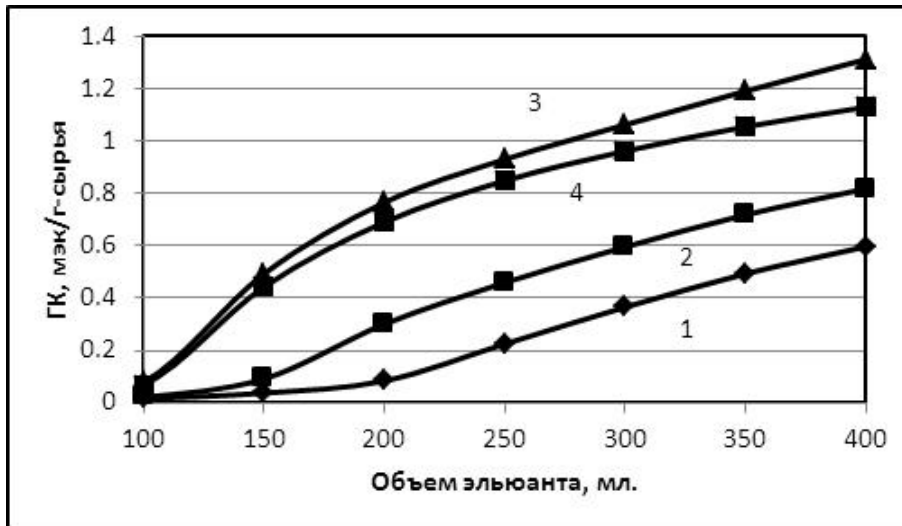


Рисунок 16 - Зависимость выхода ГК от объема фракций при 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°C (4).

$v_1 = n(\text{ГК})_{\text{МГ}} / n_o$, $v_2 = n(\text{ГК})_{\text{ПВ}} / n_o$, $n(\text{ГК})_{\text{МГ}} - u - n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}$ – отношение массы ГК в МГ и ПВ к молекулярной массе ($M(\text{ГК})_{\text{ост}}$) остатков ГК, равное 175 дал. Величина x , входящая в уравнение (9), определяется по формуле $x = n(\text{ГК})_{\text{сум}} / n_o$. Величина n_o , определённая из данных рисунка 16, равна 1,3125 мэк/г-сырья. В качестве примера в таблице 12 приводятся численные значения параметров расчета констант k_1 и k_2 по уравнению (9) и (13) для каталитического распада ПП КП в потоке при 85°C. Для этого примем следующие обозначения:

$$A = (-1) \cdot (1 - K) \cdot \ln(1 - x)$$

$$B = (-1) \cdot (v_1 - 1 + K(1 - v_2)) \cdot x$$

$$C = (v_2 - v_1) / K \cdot (1 - x)^K - (v_2 - v_1) / K$$

Таблица 12

Численные значения параметров уравнения (9) и (14) для расчета констант k_1 и k_2 .

V, мл	x	v_1	v_2	A	B	C	$\Sigma(A+B+C)$	k_1	k_2
50	0.0044	0.0000	0.0044	0.0000	-0.0088	0.0000	-0.0089	0.7103	
100	0.0561	0.0475	0.0086	-0.0010	-0.1134	0.0021	-0.1124	8.9868	0.5426
150	0.3153	0.3042	0.0111	-0.0084	-0.7160	0.0663	-0.6580	52.6251	0.1092
200	0.2077	0.1387	0.0690	-0.0321	-0.4012	0.0117	-0.4216	33.7181	1.4915
250	0.1255	0.0293	0.0962	-0.0258	-0.2184	-0.0074	-0.2516	20.1197	9.8652
300	0.1004	0.0000	0.1004	-0.0213	-0.1706	-0.0091	-0.2009	16.0698	
350	0.0983	0.0000	0.0983	-0.0203	-0.1676	-0.0087	-0.1966	15.7265	
400	0.0923	0.0000	0.0923	-0.0179	-0.1591	-0.0078	-0.1848	14.7763	

Аналогичным образом были определены величины k_1 и k_2 при других значениях температуры процесса распада ПП КП. Анализ данных таблицы 12 прежде всего свидетельствует о том, что принятый подход для оценки параметров реакции последовательного распада ПП КП в целом оправдан и позволяет получить количественные параметры рассматриваемого процесса. В то же время, в зависимости от объёма выхода фракций, константы k_1 и k_2 не остаются постоянными, а изменяются по закономерности, схожей с выходами фракций МГ и ПВ. Это дает основание более подробно анализировать процессы, происходящие в пределах отдельной фракции в зависимости от температуры с расчетом энергии активации.

4. Энергия активации распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора

Представляет интерес количественная оценка энергии активации изученных процессов в динамическом режиме и получение общего представления о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора. В качестве сырья использовались КП без проведения предварительной обработки [157]. Константы скорости распада ПП в динамическом режиме рассчитывали по уравнению (15), которое запишем в следующем виде:

$$Z = \frac{1 + \beta}{\beta} Y - k \frac{PV}{\beta RT}, \quad (15)$$

где $n_o x = Z$ и $-n_o \ln(1 - x) = Y$.

Рассмотрим зависимость Z от Y и основные параметры уравнения (15) для реакции распада ПП КП в потоке гидролизующего раствора (табл. 13). Константы скорости реакций были использованы для расчета энергии активации процесса (рис. 17). График зависимости величин $\ln k$ от $1/T$ хорошо описывается корреляционным уравнением $\ln k = -8054.5(1/T) + 23.948$ ($R^2 = 0.9998$), что позволило

оценить величину $(-E/R) = -8054.5$ и энергию активации процесса распада ПП, равную $E_a = 66.97$ кДж/моль, при величине $R = 8.31441$ Дж/моль·К.

Таблица 13

Зависимость величины Z от Y и параметры уравнения (15) для реакции распада ПП КП, протекающего в потоке гидролизующего раствора

Т, °С	Уравнения корреляции	R^2	β	k
60	$Z = 0.9426Y + 0.0004$	0.9999	-17.4216	0.78996
70	$Z = 0.9213Y + 0.0011$	0.9993	-12.7065	1.631997
85	$Z = 0.8233Y + 0.0062$	0.9966	-5.65931	4.275998
95	$Z = 0.8433Y + 0.0045$	0.9977	-6.38162	3.597375

Примечание: КП без предварительной обработки, рН=1.2, $v(\text{потока}) = 6$ мл/мин, ММ (ост. ГК) = 175, $m(\text{сырья}) = 20$ г, диаметр колонки 32 мм, высота колонки = 300 мм, $n_0 = 1.3125$ мэк/г-сырья, $P = 1$ атм, $R = 82.0556$ см³*атм/моль*град, $V = 241.15$ мл.

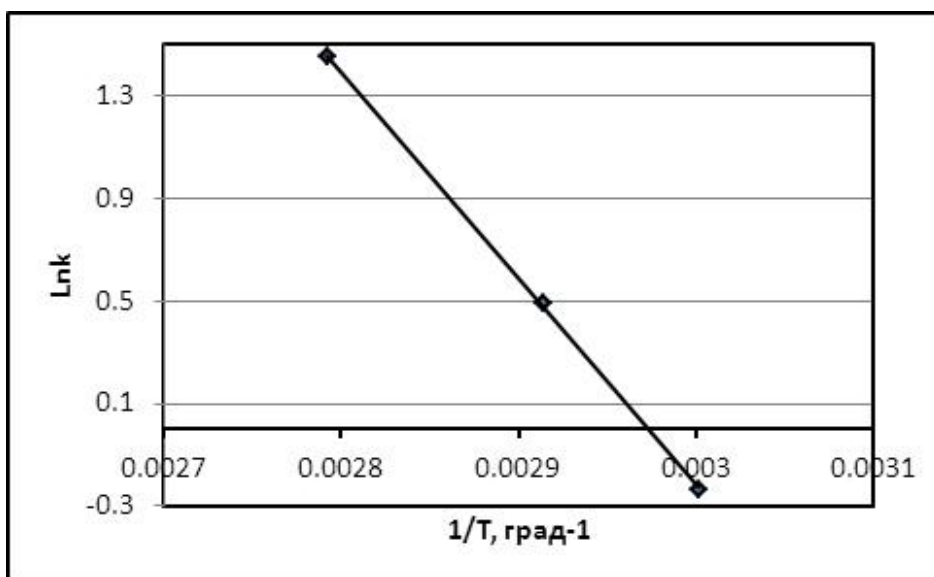


Рисунок 17 - Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции распада ПП КП в потоке гидролизующего раствора.

Другим подходом к изучению распада ПП КП в динамическом режиме, развитым нами, является моделирование процесса как последовательной необратимой реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), проводимой в потоке. Значения констант k_1 и k_2 при различных температурах для фракций 100-400 мл (табл. 14), в зависимости от объема выхода значительно отличаются (особенно k_2) друг от

друга, а среднее отклонение (СРОТК) достигает величины 50 и более % от среднего значения (СРЗ) k_1 и k_2 . Для понимания столь существенного различия величин k_1 и k_2 в различных фракциях и температурах, обработку экспериментальных данных проводили в пределах каждой фракции. Численные значения k_1 и k_2 для каждой температуры были использованы для расчета энергии активации процесса с использованием уравнения Аррениуса. График зависимости величин $\ln k_1$ от $1/T$, для различных фракций, хорошо описывается корреляционным уравнением прямой линии при коэффициенте корреляции от 0.900 до 0.998 (рис. 18), что позволило оценить энергию активации процесса последовательного распада ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$).

Таблица 14

Значения констант k_1 и k_2 для последовательной реакции распада ПП КП, протекающего в потоке гидролизующего раствора при различных значениях температуры

V, мл	60°C	70°C	85°C	95°C
	k_1	k_1	k_1	k_1
100	0.705	1.004	8.987	6.038
150	1.106	3.727	52.625	37.698
200	2.399	11.190	33.718	24.403
250	7.319	8.438	20.120	15.486
300	7.257	7.266	16.070	11.049
350	6.604	6.530	15.726	9.108
400	5,352	5.298	14.776	7.288
СРЗ	4.39	6.21	23.15	15.87
СРОТК	2.56	2.46	11.44	8.68
	k_2	k_2	k_2	k_2
100	8.994	7.779	0.543	1.080
150	14.349	2.675	0.109	0.270
200	8.797	2.862	1.492	2.526
250	4.893	10.640	9.865	7.586
300	14.359	22.573		34.904
350	26.921	32.543		
400	55.686	53.433		
СРЗ	19.14	18.93	3.00	9.27
СРОТК	12.66	14.79	3.43	10.25

Аналогично, по данным k_2 (рис. 19) были рассчитаны значения энергии активации второй реакции, которые относительно хуже укладываются в прямолинейную зависимость, чем константа k_1 . Рассчитанные значения энергии активации первой и второй реакции в зависимости от объема фракции представлены на рисунке 20, из которого видно, что энергия активации первой реакции в области выхода фракций от 100 до 200 мл практически постоянна и составляет 102.97 ± 0.74 Кдж/моль, после чего резко уменьшается и в области 250-400 мл стабилизируется, принимая значение 11.02 ± 1.43 Кдж/моль.

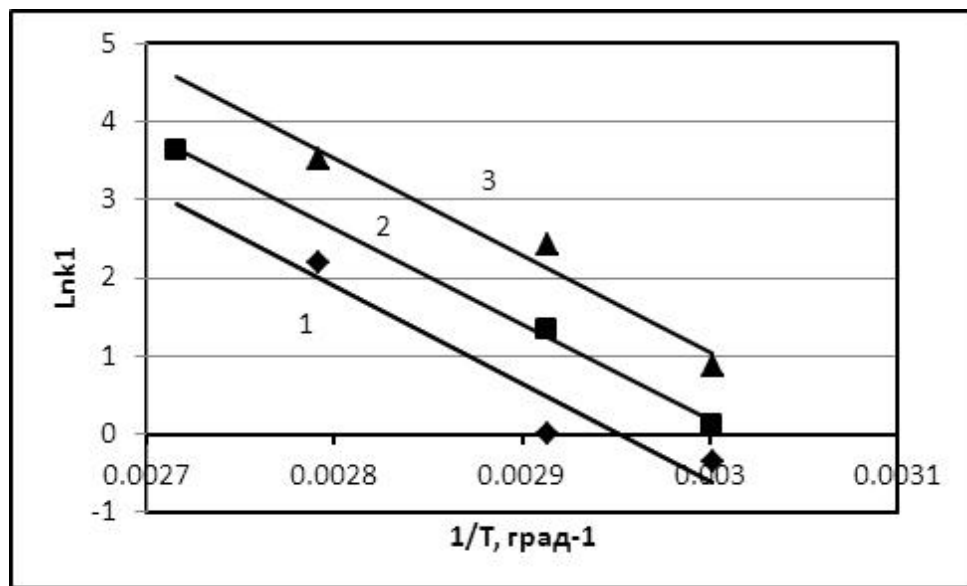


Рисунок 18 - Зависимость $\ln k_1$ от $1/T$ для фракций продуктов распада ПП при 100 (1), 150 (2) и 200 мл (3).

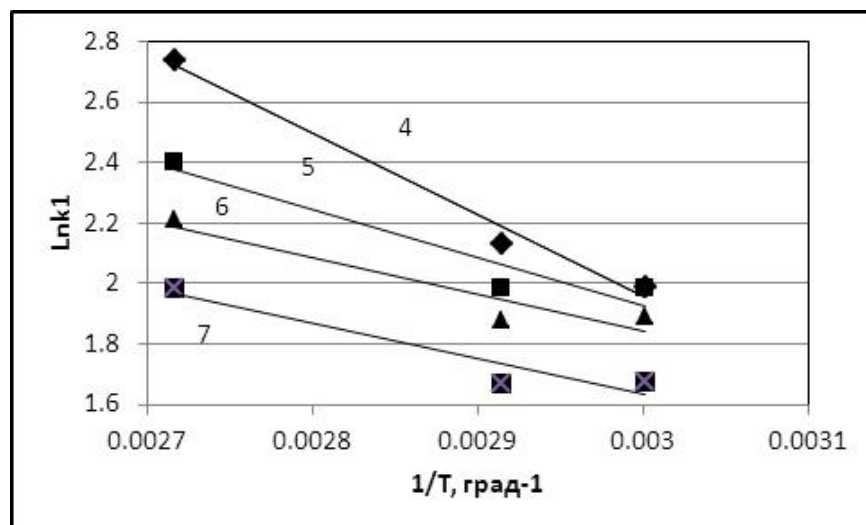


Рисунок 19 - Зависимость $\ln k_1$ от $1/T$ для фракций продуктов распада ПП при 250 (4), 300 (5), 350 (6) и 400 мл (7).

Что касается второй реакции, численные значения константы k_2 и энергии активации, имеют сильный разброс. Расчет величин $E(k_2)$ для второй реакции дает значение $-14,95 \pm 6,31$ Кдж/моль. Если для расчета энергии активации использовать усредненные величины k_1 при различных температурах, то полученная зависимость описывается уравнением $\ln k_1 = -8113,81/T + 25,701$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,9480$. С использованием этих данных оценена величина энергии активации первой реакции, равная 67,46 Кдж/моль, что фактически совпадает по величине с энергией активации распада ПП ($E_a = 66,97$ Кдж/моль(ГК)), рассчитанной по формуле (9).

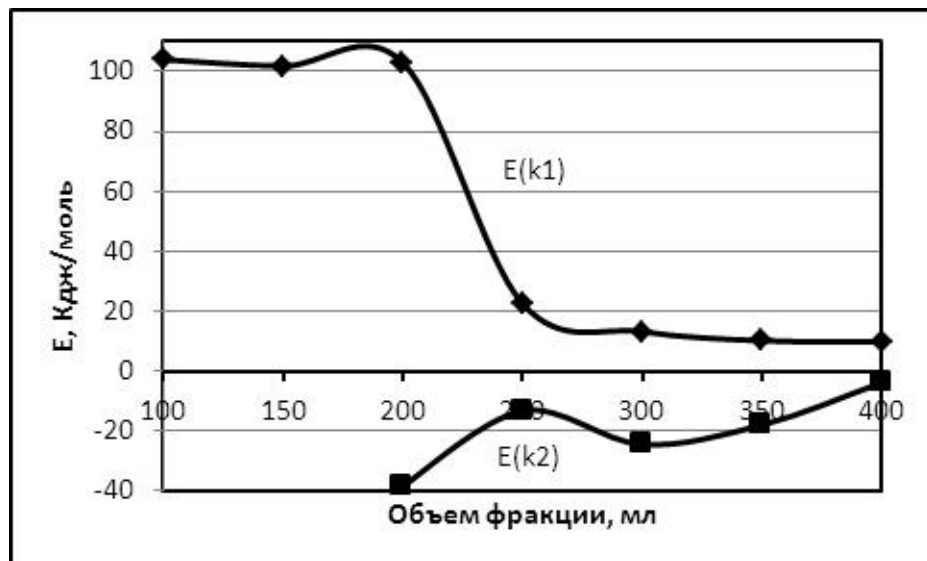


Рисунок 20 - Зависимость энергии активации процесса последовательного распада ПП КП от объёма фракций. 1- $E(k_1)$ и 2- $E(k_2)$.

Итак, процесс распада ПП в потоке гидролизующего раствора может протекать как усредненная химическая реакция разрушения ковалентной связи остатков полисахаридов ПП с клеточной стенкой растения, включая связи со звеньями ГК, ионные связи карбоксильной группы с ионами кальция. Этот процесс протекает в самом начале динамического процесса и завершается

получением продуктов распада в виде высокомолекулярных и сетчатых полимеров, с энергией активации $102,97 \pm 0,74$ Кдж/моль. Последующий процесс, по-видимому, является диффузией компонентов распада (набухшего гидрогеля) из зоны реакции в поток гидролизующего раствора, с энергией активации $11,02 \pm 1,43$ Кдж/моль. Численные значения k и k_1 несомненно, свидетельствуют об идентичности их физического смысла. Мы судили о выходе пектиновых веществ по количеству остатков ГК во фракциях. Это не означает, что при получении ПВ разрушаются или распадаются исключительно связи с остатками ГК, которая в данном случае является индикатором распада ПП. Её количество находится в эквивалентной зависимости от суммарной массы продуктов распада ПП, поэтому слово «моль» в единице измерения E_a , скорее относится к количеству ПП, находящегося в единице массы исходного сырья, т.е. корзинки подсолнечника.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, количественные результаты, рассчитанные по константам химической реакции и энергия активации процесса проливают свет на понимание механизма процессов выделения ПВ из клеточной стенки растительного сырья.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс распада протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме, оценены кинетические параметры на основе необратимой реакции первого порядка и последовательной реакции распада ПП с образованием водонабухающего гидрогеля, как промежуточного соединения, проведена количественная оценка энергии активации обоих процессов, что позволило получить общее представление о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора.

2. С использованием колончатого реактора изучен гидролиз ПП КП при различных температурах, при одновременном фракционировании продуктов распада на МГ и ПВ, определены выход компонентов, содержание остатков галактуроновой кислоты и степень их этерификации во фракциях. Рассчитаны и

даны оценке численным значениям констант скорости при различных температурах.

3. Изучена динамика суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остатки галактуроновой кислоты при различной температуре, выявлен их экстремальный характер, смещение максимума в сторону начала оси координат с ростом температуры, с одновременным возрастанием суммарного выхода компонентов. Дано кинетическое описание изученной реакции согласно уравнению последовательной необратимой реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), протекающей в потоке.

4. Дана количественная оценка энергии активации процессов распада ПП на сумму МГ и ПВ и при последовательном распаде на МГ и ПВ в динамическом режиме. Установлены высокие корреляционные зависимости $\ln k$ от обратной температуры по двум механизмам и рассчитаны соответствующие значения энергии активации. Показана взаимосвязь энергии активаций $E(k_1)$ и $E(k_2)$ процесса последовательного распада ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$) в зависимости от объема выхода фракции.

5. Обнаружено резкое снижение (от 103 до 11 Кдж/моль) энергии активации $E(k_1)$ распада ПП КП в области объема выхода 200мл и последующая неизменность, что связано с двухступенчатым процессом - выхода МГ из клеточной стенки растительного материала и фракционирования продуктов реакции по гель-хроматографическому механизму.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

M_w	Молекулярная масса
ГК	Галактуроновая кислота
ДР	Динамический режим гидролиза
КП	Корзинка подсолнечника
Кс	Количество свободных карбоксильных групп
Кэ	Количество этерифицированных карбоксильных групп
МГ	Микрогель
ММ	Молекулярная масса
ММР	Молекулярная масса распределения
НС	Нейтральные сахара
ОС	Олигосахариды
ПВ	Пектиновые вещества
ПП	Протопектин
СР	Статический режим гидролиза
СРЗ	Среднее значение
СРОТК	Величина среднего отклонения
СЭ	Степень этерификации
ЭАВ	Электроактивированная вода
ЭЖХ	Эксклюзионная жидкостная хроматография
ЭХА	Электрохимическая активация

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочеткова, А.А. Классификация и применение пектинов / А.А. Кочеткова, А.Ю. Колесников // Пищевая промышленность. – 1995. – №9. – С.28.
2. Краснова, Н.С. Разработка пектина для лечебно-профилактического питания / Н.С. Краснова, Л.Н. Лугина // Пищевая промышленность. – 1998. – №1. – С. 11-12.
3. Хенглейн, Ф.Ф. Пектины. Биохимические методы анализа растений: пер. с нем. / Ф.Ф. Хенглейн – М.: Химия, 1960. – С. 297-298.
4. Шелухина, Н.П. Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные. / Н.П. Шелухина, З.Д. Ашубаева, Г.Б. Аймухамедова – Фрунзе : Илим, 1970. – 72с.
5. Ильина, И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. / И. А. Ильина – Краснодар. – 2001. – 312 с.
6. Тужилкин, В.И. Теория и практика применения пектинов / В.И. Тужилкин, А.А. Кочеткова, А.Ю. Кочеткова // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1995. – №2. – С. 78-83.
7. Фан-Юнг, З.А. Об условиях получения низкоэтерифицированного яблочного пектина / З.А. Фан-Юнг, Б.И. Балакирева, Ф.И. Каминская // Изв. вузов. Пищевая технология. –1975. – № 5. – С.139-141.
8. Шелухина, Н.П. Научные основы технологии пектина. / Н.П. Шелухина – Фрунзе : Илим. – 1988. – 168 с.
9. Донченко, Л.В. Свойства пектиновых веществ / Л.В. Донченко, Н.С. Карпович, Г.И. Костенко и др. – Киев : «Знание», 1992. – 33 с.
10. Крикова, Н.И. Спектрофотометрическое изучение водных растворов свекловичного, яблочного, цитрусового пектинов в присутствии ионов меди, свинца, кадмия / Н.И. Крикова, С.Н. Щербак, В.А. Компанцев – Пятигорский фармацевтический институт. Пятигорск. – 1990. – 9 с.
11. Басамаков, Д. Определение скорости желирования низкоэтерифицированного пектина / Д. Басамаков // Хранительна пром. – 1986. – Т. 25. – № 3. – С. 22.

12. Black, A. The grading of low ester Pectin for use in dessert gels / A. Black, C.I.B. Smit // J. Food Sci. – 1982 – Vol. 37. – P. 726-729.
13. Schuttz, T. Determination of the degree of esterification of pectin / T. Schuttz // Methods in Carbohydr. Chem. – 1985. – Vol. 5. – P. 189-193.
14. Pectic substances: changes in soft ana fira tomato cuiti-vars and in oonr A.peniog mutants / d.Malie-Aradt S.Bitii, Y.Mizrafal [et: al.] // 73. Hortia. Gci. – 1985. – Vol. 5B. – H 1. – P. 111-116.
15. Sewer-Lewandowska, B. Badania nad wa-runkanie zelowania pectin niskometylowanychi / B. Sewer-Lewandowska, A. Zdsiennicki, D. Zdsiennicka. // Pr. Just. I lab bad prezem spoz. – 1992. – Vol. 22. – № 4. – s. 483-502.
16. Влияние активной кислотности на прочность мармеладного студня / Л.В. Донченко [и др.] // Пищевая технология. – 1983. – №2. – С.108.
17. Lauge, D. Probleme der Gelierung von niederverestertem Apfelpektin unter Bedingungen der Praxis / D. Lauge, W. Bock, K. Tanfel // Erhahrungsforschung. – 1985. – Bd. 10. – № 1. – s. 1-13.
18. Harvey, B.G. Gels-with special reference to pectin gels / B.G. Harvey // Soc. Chem. Industr. – 1980. – № 7. – p. 29-63.
19. Kim, W.J. Effect chemical composition on compressive mechanical properties of low ester pectin gels / W.J. Kim, V.N.M. Rao and C.J.B. Smit. // J. Food Science. – 1988. – Vol. 43. – № 2. – P. 572-575.
20. Динамика содержания свинца при получении пектина из топинамбура / В.И. Баевская [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1998. – №7. – С. 53-54.
21. Братан, Л. Исследование связывания свинца пектинами различных типов в присутствии растительных полифенолов / Л. Братан, И. Краснова, И. Даналаки // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – №1. – С. 38-40.
22. Компанцев, В.А. Комплексообразование пектинов с ионами поливалентных металлов / В.А. Компанцев, Н.Ш. Кайшева, Л.П. Гохжаева // Пищевая промышленность. – 1990. – №11. – С.39-40.

23. Контроль содержания и миграции тяжелых металлов в производстве пектина и пектинопродуктов / О.А. Худайкулова [и др.] // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1999. – № 5-6. – С. 87-89.
24. Зайко, Г.М., Хелатные комплексы в составе пектиновых препаратов и проблема очистки пектина / Г.М. Зайко, Ю.М. Шапиро // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2000. – № 5-6. – С.24-25.
25. Моисеева, В.Г. Влияние чистоты пектинового препарата на физико-химические и комплексообразующие свойства пектина / В.Г. Моисеева, Г.М. Зайко // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1976. – № 3. – С. 27-30.
26. Починок, Т.Б. Влияние лимонной кислоты и температурного фактора на связывающую способность пектинов / Т.Б. Починок, Е.В. Котельникова, О.П. Миронова // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1999. – № 5-6. – С.40-44.
27. Дегтярев, Л.С. Свойства и строение галактуроновой кислоты в технологии производства пектинов / Л.С. Дегтярев, М.П. Купчик, Л.В. Донченко, О.В. Богданова // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2002. – № 4. – С.15-18.
28. Метлицкий, Л.В. Биохимия плодов и овощей. / Л.В. Метлицкий - М: Экономика, 1970. – 271 с.
29. Пектин: его свойства и производные / И.С. Гулый [и др.] // Обзорная информация. Сер. 14. – М.: АгроНИИТЭИПП. – 1992. – Вып. 6. – С.1-56.
30. Василенко, З.В. Плодоовощное пюре в производстве продуктов. / З.В. Василенко, В.С. Баранов – М.: Агропромиздат, 1987. - 123 с.
31. Сапожникова, Е.В. Пектиновые вещества плодов. / Е.В. Сапожникова – М.: «Наука». – 1965. – 182 с.
32. Влияние температуры на экстрагирование пектина / Л.В. Донченко [и др.] // Пищевая промышленность. –1988. – № 6. – С. 31.
33. Перспективы производства и применения пектиновых веществ / М.Н. Дадашев [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – № 9. – С. 46-50.
34. Мираимиев, Р.П. Некоторые особенности пектинов из различного сырья / Р.П. Мираимиев, Ю.Т. Ташпулатов, Л.Н. Семенова, М.А. Сираждинова // НИИ

химии и технологии хлопк. целлюлозы. – Ташкент, 1991. – 18 с. Деп. в УзНИИНТИ 21.11.91. №1516.

35. King, K. Pectin: an Untrapped natural resource: [Pap] IFST Annu. Conf. «Food Qual. for Profit» Belfast, 2-4 Sept., 1992 // Food Sci. and Technol. Today. 1993.- №3, С. 147-152.

36. K problematice dusicnanu v pektinu / Caudrova Jitka, Kusta Jiri // Prumpotravin. – 1992. – Vol. 43 – № 10. – С. 443-445.

37. Kong, Zhem Ziu Zhong-dong Zhengzhou liangski xueyang xuebao / Kong Zhem Ziu Zhong-dong, Chen Zhao-tan // J. Zhengzhou Groin Coll. – 2000. – Vol. 21 – № 2. – С. 11-15 (кит.).

38. Пат. 2051594 Российская Федерация, МПК А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из растительного сырья / Арипов Х.Н., Турохожаев М.Т., Крайнов В.И. и др.; заявитель и патентообладатель Арипов Х.Н., Турохожаев М.Т., Крайнов В.И. и др. – № 5051950/13; заяв. 13.07.1992; опубл. 10.01.1996.

39. Заявка № 97108997 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524 Способ производства экстракта и пектина из элеутерокока / ООО «Комп. по произв. спец. продуктов питания «Динкома». – № 97108997/13.

40. Заявка № 97101050/13 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из яблочных выжимок / Авчиева П.Б., Минченко Т.В. – № 97101050/13.

41. Пат. № 2110187 Российская Федерация, МПК А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из яблочных выжимок / Авчиева П.Б., Минченко Т.В. – № 97101050/13.

42. Пат. № 2115335 Российская Федерация, МПК А 23 L 1/0524 Способ получения пектина / Васькина В.А., Горячева Г.Н., Волгин В.Д., Желябин А.А. – № 9400025/13.

43. Житникова, В.С. Изучение физико-химических свойств и состава активированных пектинов, полученных кислым гидролизом овощного сырья / В.С. Житникова, Ю.А. Седов, Н.В. Климова, С.Н. Сычев // Качество жизни

населения - основа и цель экономической стабилизации и роста: сб. тр. междунаро. науч. конф. – Орел. – 1999. – с. 187.

44. Особенности экстракции пектина из хлопковой створки / Х.Т. Саломов [и др.] // Пищевая промышленность. – 1992. – № 12. – С. 19-20.

45. Тужилкин, В.И. Экологически безопасные технологии производства пектинопродуктов / В.И. Тужилкин, А.А. Кочеткова // Пищевая промышленность. – 2000. – № 12. – С. 32-33.

46. Шош, М. Факторы, влияющие на процесс гидролиза, выход и качество пектина / М. Шош, В.Г. Моисеева, А.А. Таран // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1982. – № 4. – С. 122-124.

47. Рустамбекова, Г.У. Оптимальные параметры экстрагирования пектина / Г.У. Рустамбекова, Х.Т. Саломов // Пищевая промышленность. – 1991. – №7. – С.60.

48. Особенности экстракции пектина из хлопковой створки / Х.Т. Саломов [и др.] // Пищевая промышленность. – 1992. – № 12. – С. 19-20.

49. Пат. 2070890 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06 Способ получения пектина / Вислов В.Г., Горохов Б.В., Переверзев А.А., Персов М.Д. – № 93046043/04; заявл. 29.09.93; опубл. 27.12.96.

50. Шаззо, Р.И. Научное обеспечение производства продуктов питания нового поколения / Р.И. Шаззо, А.М. Богус // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2002. – № 12. – С. 6-9.

51. Абаева, Р.Ш. Получение пектиновых веществ из природного сырья / Р.Ш. Абаева, Г.Б. Аймухамедова, Н.П. Шелухина // Труды Фрунзен. политех. ин-та. – 1976. – Вып. 33. – С. 113-125.

52. Кузнецов, Д.В. Влияние концентрации и природы гидролизующего агента на степень этерификации свекловичного пектина / Д.В. Кузнецов, А.И. Шестакин // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2000. – № 2-3. – С. 17-18.

53. Новые продукты с протекторными свойствами / В.С. Житникова [и др.] // Современные проблемы промышленной экологии: Материалы междунаро. науч.-практич. конф. – Орел – 1999.

54. Сравнительная характеристика пектина из различного растительного сырья / Х.Т. Саломов [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – № 12. – С. 70-71.

55. Пат. № 2140927 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из корзинок подсолнечника / И.В. Соболев, Л.В. Донченко, Л.Я. Родионова. – №96121115/13.

56. Ильина, И.А. Исследование изменений физико-химических показателей пектина / И.А. Ильина, З.Г. Земскова, Т.В. Уварова // Вестник РАСХН. – 2000. – № 3. – С. 81-82.

57. Пат. 5567462 США, МПК 6 А 23 L 1/6, 1/0524, 1/308, 1/025 Ehrlich Robert M. Pecto-cellulasic product from whole citrus peel and other materials. – Sanofi Bio-Ind.

58. Мгебришвили, Т.В. Оптимизация технологических процессов получения пектина и пектинопродуктов методом механохимии / Т.В. Мгебришвили, И.А. Ильина, З.Г. Земскова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1999. – № 12. – С. 36-37.

59. Краснова, Н.С. О производстве и применении пектина / Н.С. Краснова // Пищевая промышленность. – 1997. – № 9. – С. 10-11.

60. Нелина, В.В. Экотехнология пектина и пектинопродуктов из вторичных сырьевых ресурсов / В.В. Нелина, Л.В. Донченко, Н.С. Карпович // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1994. – № 3. – С. 15-16.

61. Бакирь, В.Д. Влияние гидролиза-экстрагирования на выход и качество яблочного пектина / В.Д. Бакирь, Г.М. Сычева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1994. – № 3. – С. 20-21.

62. Бакирь, В.Д. Извлечение пектина из яблочных выжимок / В.Д. Бакирь, А.А. Поезжаева, Л.Д. Корнеева // Пищевая промышленность. – 1994. – № 11 – С. 9-10.

63. Заявка 93030671/13 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524. Способ получения пектина / В.Д. Бакирь, Г.М. Сычева, В.Г. Усачева. МПК № 93030671/13.

64. Пат. 2080081 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524. Способ получения сухого пектинового экстракта из растительного сырья и способ получения пектина из растительного сырья / Нелина В.В., Донченко Л.В., Чумпалова Т.В., Карпович Н.С. – № 94004112/13.

65. Сычева, Г.М. Исследование кинетики процесса гидролиза-экстрагирования яблочного пектина при разной температуре и концентрации гидролизующего агента / Сычева Г.М., Бакирь В.Д. // Разраб. комбинир. продуктов питания. Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф.

66. Шишина, Н.И. Использование активированной воды в производстве яблочного пектинового полуфабриката / Н.И. Шишина, Э.С. Гореньков // Электрохим. активация в мед., тех., пром-ти. Тезисы докл. Всерос. конф. 20-22 декабря. – 1994. – С. 28-29.

67. Шелухина, Н.П. Научные основы технологии пектина. / Н.П. Шелухина – Фрунзе: Илим. – 1988. – 167 с.

68. А.С. 1713249 СССР, МПК 6 С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Мгебришвили Т.В., Медведев О.К., Скаковский Р.Ф., Кошевой Е.П. – № 4498265/05.

69. Пат. 2050794 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524. Способ получения жидкого пектинсодержащего продукта / В.В. Нелина, Г.И. Костенко, СР. Рубинов, И.А. Крапивницкая и др. – № 5015658/13.

70. Экологические аспекты технологии пектина / А.А. Кочеткова [и др.] // Пищевая промышленность. – 1991. – № 7. – С. 56-59.

71. Крац, Р. Структура, функциональные свойства и производство пектина / Р. Крац, А.А. Кочеткова, А.Ю. Колесников // Пищевая промышленность. – 1993. – № 1. – С.31 -32.

72. Тужилкин, В.И. О реализации проекта «Пектин» / В.И. Тужилкин, А.А. Кочеткова, И.Н. Нестерова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1994. – № 3. – С. 12-13.

73. Румянцева, Т.Н. Микробные ферментные препараты в производстве пектина: механизм действия и эффективность применения / Т.Н. Румянцева // Вестник РАСХН. – 1993. – № 1. – С. 68-70.

74. Румянцева, Г.Н. Модифицированный пектин радиопротекторного действия: получение и свойства / Т.Н. Румянцева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1998. – № 12. – С. 30-33.

75. Ежов, В.Н. Использование грибной пектинэстеразы для получения яблочного пектина / В.Н. Ежов, Е.Г. Сони́на, Г.Н. Танашук, М.В. Симакова // Виноград и вино России. – 2000. – № 3. – С. 46-47.

76. Пектин. Производство и применение / Н.С. Карпович [и др.] – Киев: Урожай, 1989. – 88 с.

77. Игнатъева, Г.Н. Способ повышения комплексообразующей способности пектина / Г.Н. Игнатъева, Т.И. Овсяк // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 8. – С. 27-30.

78. Заявка № 97116954 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524. Способ получения пектина из растительного сырья / Н.И. Шипшина, Л.В. Киселева, Э.С. Гореньков и др. – №97116957/13.

79. Пат. № 2095372 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06 Способ получения пектина / Н.И. Шишина, Э.С. Гореньков, Л.В. Киселева. – № 95116200/04.

80. Румянцева, Т.Н. Экстракция пектина из тыквенного жома с помощью отечественных ферментных препаратов / Т.Н. Румянцева, О.А. Маркина, Н.М. Птичкина // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2002. – № 6. – С. 33-35.

81. Соколов, СМ. Интенсификация процесса получения пектина с помощью ферментных препаратов / СМ. Соколов, М.В. Чернет, Я.П. Замойталова // Тез. докл. 8 конф. мол. уч. и спец. посвящ. 60-летию обр-я Москов. технол. ин-та пищ. пром-ти, 11-14 июня 1991.

82. Bohdan, Drzazga Characteristic of pectin fractions and their changes during enzymic processing of appl.pulp. / Drzazga Bohdan, Mitek Matra, Matuska Darinsz // Pol. J. Food and Nutr. Sci. – 1993. – 2, № 4. – С.41-50 (польск.).

83. Nota: Influencia del grado de metilacion Sobre la hidrosis enzimatica (poligalacturonosa) de acido Pectico y pectinas / Toral S., Clotet R. // Rev. esp. cienc. j. technol. alim. – 1995. – Vol. 35. – №2. – С. 203-208 (исп.).

84. Matora, Alexander V. The application of bacterial enzymes for extraction of pectin from pumphin and sugar beet / Alexander V. Matora, Viktoria E. Korshunova, Olga G. Shkodina, Edwin R. Morris // Food Hydrocolloids. – 1995. – № 1. – С. 43-46.

85. Получение низкометоксилированных модификаций яблочного пектина с помощью грибной пектинэстеразы / М.В. Чернет [и др.] // Всесоюз. научн.-техн. конф. Соверш. техн. процессов пр-ва нов. видов пищ. продуктов и доб.

86. Заявка № 2342921 Великобритания, МПК 7 С 08 В 37/06, С 12 09/18 I Demethoxylation of pectines, plant extracts containing PME and the uses thereof / Banister Nigel Eric, Sime John Thomas, Cheetham Peter Samuel James, Lylepsis Ltd. - №9823245.7.

87. Correa, C.G. Geles de pectina de bajo metoxilo modificadas enzimatecamente / C.G. Correa, J. Rodriguez, C.N. Aguilar, и E.J. Contreres // Rev. Soc. guim. Mex. – 1999. – 43, № 1. – С. 15-17 (исп.).

88. Бондарь, С.Н., Экстрагирование свекловичного пектина / С.Н. Бондарь, В.Н. Голубев // Пищевая промышленность. – 1992. – № 12. – С.18-19.

89. Голубев, В.Н. Гидроакустические аппараты при переработке растительного сырья / В.Н. Голубев, А.А. Гаджиева, В.В. Кожухарь, Г.М. Корчиева // Пищевая промышленность. – 1992. – № 7. – С. 11-12.

90. Голубев, В.Н. Влияние гидродинамической кавитации на ферментативную активность измельченного растительного сырья / В.Н. Голубев, С.Н. Бондарь, В.В. Каландадзе // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1989. – №2. – С. 61-63.

91. Голубев, В.Н. Измельчение растительного сырья в гидродинамическом кавитационном диспергаторе / В.Н. Голубев, В.В. Каландадзе // Пищевая и перерабатывающая промышленность. – 1987. – № 8. – С. 40.

92. Голубев, В.Н. Роторно-кавитационный аппарат для обработки пектинсодержащего сырья / В.Н. Голубев, С.Н. Губанов, О.Г. Микеладзе // Пищевая промышленность. – 1990. – № 9. – С. 30-32.

93. Пат. 2066962 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524, С 08 В 37/06. Голубев В.Н. Способ получения пектина. – № 96103238/13.

94. Богус, А.М. Механический способ выделения пектиновых веществ / А.М. Богус, М.Ю. Яхутль, Е.П. Запорожец, Г.Н. Тлехурай // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 1999. – № 1. – С. 79-80.

95. Запорожец, Е.П. Экстрагирование пектина из растительного сырья механическим способом в кавитационном аппарате / Е.П. Запорожец, А. М. Богус, М.Ю. Яхутль // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 1998. – № 1. – С. 84-85.

96. Заявка 95110254 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06 Способ получения пектина / Е.П. Запорожец, Г.Н. Тлехурай, А.М. Богус, Л.П. Холпанов. – № 95110254.

97. Шаззо, Р.И. Экстрагирование пектина из растительного сырья в гидродинамическом аппарате / Р.И. Шаззо, А.М. Богус, Е.П. Запорожец, Г.Н. Тлехурай // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1996. – № 1. – С. 13-14.

98. Аймухамедова, Г.Б. Пектиновые вещества и методы их определения. / Г.Б. Аймухамедова, Н.П. Шелухина – Фрунзе: Илим. – 1964. – 119 с.

99. Экстрагирование пектиновых веществ амаранта в суперкавитирующем аппарате роторно-пульсационного типа / Н.А. Соснина [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1999. – № 6. – С. 32-35.

100. А.С. 1666458 СССР, МПК 5 С 08 В 37/06 Способ получения пектина / Р.Ю. Нехай, Б.И. Гонтарь, Л.В. Донченко, Б.М. Бжемухов. – № 4655353/05.

101. А.С. 1839086 СССР, МПК 5 А 23 L 1/0524, С 08 В 37/06 Способ получения пектина из растительного сырья и установка для его осуществления /

Р.Ю. Нехай, Б.М. Бжемухов, Б.И. Гонтарь, Л.В. Донченко, В.В. Нелина. – № 4842486/13.

102. Пат. 2176647 Российская Федерация, МПК 7 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524 Способ получения пектина / А.А. Муринцев, А.А. Муринцев. – № 98114966/04.

103. Ногуманова, С.Т. Пектиновые вещества растений, их роль в гумусообразовании : дис. канд. хим. наук: / С.Т. Ногуманова. – Воронеж: 1972. – 173с.

104. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2000. – 256с.

105. Pathak, D.K. Quantity and quality of pectin in sunflower at various stages of maturity / D.K. Pathak, S.D. Shukla // J. Food Sci and Techn. – 1981. – Vol. 18. – № 3. – P. 116-117.

106. Гапоненков, Т.К. О пектиновых веществах подсолнечника / Т. Гапоненков, З.И. Проценко // Журнал прикладной химии. – 1956. – Т. 29 – № 9. – С. 1444 – 1447.

107. Сборник материалов Всесоюзного совещания по вопросам технологии и химии пектина. – М.: ЦНИИТЭИ Пищепром, 1962. – 103с.

108. Visser, J.A. Pectin`s and pectinases / J.A. Visser, A.G.Voragen. – Amsterdam: Eisevier Science. 1996, P. 360.

109. Kertesz, L.I. The pectin substances / L.I. Kertesz. – New York: Interscience Publishers. 1951. – 628 p.

110. Tzeng, W.C. Polymers decrease cleaning time of an ultrafiltration membrane fouled with pectin / W.C. Tzeng, R.R. Zall // J. Food Sci. – 1990. – V. 55. – № 3. – P. 873 – 874.

111. Hypothesis the same six polysaccharides are components of the primary cell walls of all higher plants in Pectins and Pectinases / P. Albersheim [et all] // Progress in Biotechnology 14. – Elsevier Scince. – Amsterdam. – P. 47-55.

112. Iglesias, M.T. Extraction and characterization of sunflower pectin / M.T. Iglesias, J.E. Lozano // Journal of Food Engineering. – 2004. – № 62. – P. 215-223.

113. Saharia, Mohammad Ali. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin / Mohammad Ali Saharia, Ali Akbarian M., Manuchehr Hamedi // *Food Chemistry*. 2003. – №83. – P. 43–47.

114. Гребенкин, А.Д. Сорбция пектина на сорбентах различной химической природы / А.Д. Гребенкин, А.Л. Лукин, В.В. Котов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – Воронеж, 2006. Т. 6. – Вып. 6. – С. 1036 – 1039.

115. Кузнецова, Е.А. Влияние агроэкологических условий выращивания и технологических приемов выделения на качество подсолнечного и некоторых других видов пектина : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук / Кузнецова Екатерина Алексеевна. – Воронеж, 2008. – 25с.

116. Pathak, D.K. Sunflower storage at 50°C and pectin / D.K. Pathak, S.D. Shukla // *Indian Food Packer*. – 1989. – V. 36. – № 5. – P. 62-64.

117. Хатина. А.И. Исследование процесса осаждения пектина из корзинок подсолнечника / А.И. Хатина // *Труды ВНИИКП*. – 1959. – Вып. 14. – С. 156-161.

118. Халецкий, А.В. Агроэкологические приемы выращивания подсолнечника в условиях ЦЧР и их влияние на качество пектина : дис. ... канд. с/х. наук: 03.00.16. / Халецкий Александр Викторович. – Воронеж: 2009. – 148 с.

119. Lim, M.J.Y. Distribution and composition of pectins in sunflower plants / M.J.Y. Lim, F.W. Sosulski, E.S. Humbert, R.K. Downey // *Canad. J. Plant. Sci.* – 1975. – V. 55. – N 2. – P. 507-513.

120. O'Neill, M.A. The composition and structure of plant primary cell walls / M.A. O'Neill, W.S. York // Rose JKC, editor. *Annual plant reviews*. – V. 8. – Oxford: Blackwell Publishing Ltd. – 2003. – P. 1-54.

121. Архипова, Т.Н. Применение ионообменных смол для очистки гидролизата пектина / Архипова Т.Н. // *Агротехника и селекция садовых культур*. Сборник научн. труд. – Новосибирск, 1983. – С. 88 – 97.

122. Ионитная очистка свекловичного пектина / А.Л. Лукин [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2005. – Т.5, Вып. 3. – С. 326 – 332.

123. Карпович, Н.С. Пектин: Производство и применение / Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, В.В. Мелина – Киев: Урожай. – 1989. – 88 с.

124. Сосновский, Л.Б. Производство пищевого студнеобразующего пектина из корзинок подсолнечника и свекловичного жома и его применение / Л.Б.Сосновский // Реферат научных работ ВНИКП –1957. – Вып.1. – С.43-47.

125. Copsic, T. Obtaining pectin from sunflower heads / T. Copsic, C. Caryso // Inf. Grasas Aceites. – 1978. – V.16 – N 4-6. – P.67-68.

126. Stoikov, S.A. Pectin from sunflower / S.A. Stoikov // Khim.i. Ind (Sofia)-1957. – V. 29. – N 4. – P. 23-24.

127. Shewfelt, A.L. The extraction of pectin from sunflower / A.L. Shewfelt, O.J.Worthigton // Food Technol. –1953. – N 7. – P.336-340.

128. Афанасьева, Ю.Г. Извлечение пектина корзинок подсолнечника / Ю.Г. Афанасьева // Экоресурсы сберегательных технологий переработок с.х. сырья : тез. докл. – Астрахань. – 1993. – С.32.

129. Pathak, D.K. Пектин подсолнечника (A.review on sunflower pectin) / D.K. Pathak, S.D. Sukla // Indian Food packer. –1978. – V. 32. – N 3. – С. 49-53.

130. Филипов, М.П. Исследование методом ИК-спектроскопии экстракции пектиновых веществ из корзинок подсолнечника / М.П. Филипов, В.И. Кузьминов // Изв. АН МССР. – Сер. биол. и хим. наук. – 1971 – № 4. – С. 63-67.

131. Филипов, М.П. Экстракция пектиновых веществ из корзинок подсолнечника / М.П. Филипов, Т.В.Власова // Физиология и биохимия культурных растений. – 1972. – Т. 4. – N 3. – С. 312-316.

132. Горшкова, Р.М. Влияние предварительной обработки корзинок подсолнечника на выход фракций протопектина / Р.М. Горшкова, С. Халикова, З.К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.50. – №5. – С.45-49.

133. Халиков, Д.Х. Распад протопектинов при кислотном гидролизе растительных материалов Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, С. Халикова, Х.Х. Авлоев, З.К. Мухиддинов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 4. – С. 340-343.

134. Мухиддинов, З.К. Молекулярная масса пектинов, полученных в автоклаве / З.К. Мухиддинов, М.Л. Fishman, Р.М. Горшкова, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков // Химический Журнал Казахстана. – Специальный выпуск (21). – 2008 – С. 60-66.

135. Горшкова, Р.М. Влияние продолжительности гидролиза в автоклаве на выход и параметры пектина подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков, С. Халикова // Материалы 6 Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.107 -109.

136. Малый пат. на изобретение Республики Таджикистан Способ получения пектина из растительного сырья / З.К. Мухиддинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, С. Халикова. – TJ 290. – 2009.

137. Sabir, M.A. Polymeta-phosphate and oxalate extraction of sunflower pectin's / M.A. Sabir, F.W. Sosulski, S.S. Campbelle // J.Agric Food chem. –1976. – V. 24. – N 2. – P. 348-350.

138. Luedtke, M. Pektins of the sunflower / M. Luedtke // Z. Pflanzenzuecht. – 1961. – Bd. 45. – N 3-4. – S.406-420.

139. Абдусамиев, Ф.Т. Гидролиз протопектина корзинки подсолнечника под действием кислотнo-солевой системы : дисс. ... канд. тех. наук : 02.00.04 / Абдусамиев Фазлидин Таджидинович. – Душанбе, 2000 – 105 с.

140. Пат. 5627269. U.S. Process for the extraction of soluble polysaccharides Application. – April 29. – 1998.

141. Пат. 2586407. U.S. Process for the extraction of pectic substances from vegetable matter. – February 19. – 1952.

142. Пат. №2478649, C08B37/06 (2006.01). Способ получения низкомолекулярного пектина / В.В. Ковалев, М.Ю. Хотимченко, Ю.С. Хотимченко. - №2011136168/1.

143. Пат. №2478650, МПК С 08B37/06 (2006.01). Способ получения низкомолекулярного пектина / В.В. Ковалев, М.Ю. Хотимченко, Ю.С. Хотимченко. - №2011136204/13.

144. Халиков, Д.Х. Кислотный гидролиз протопектина корзинки подсолнечника / Д.Х. Халиков, З.К. Мухиддинов, Х.Х. Авлоев // Доклады АН Республики Таджикистан – 1996. – Т. 39. – № 11-12. – С. 76-80.

145. Афанасьев, С.П. Модификация тетраметрического анализа пектиновых веществ / С.П. Афанасьев, Э.П. Попова, Т.Н. Кацева, Е.П. Кухта, В.Я. Чирва // Химия природных соединений – 1984. – № 4. – С. 428-431.

146. Филиппов, М. Фотометрическое определение метоксильных групп в пектиновых веществах / М. Филиппов, В.И. Кузьминов // Ж. аналитическая химия. – 1971. – Т. 26. – Вып. 1. – С. 143-146.

147. Me Comb, E.A. Colorimetric determination of pectic substances / E.A. Me Comb, B.M. Mescready // Anal. chem. – 1952. – V. 24. – № 10. – P. 1630-1632.

148. Шагаева, Л.К. Карбоксильные катионы в биологии / Л.К. Шагаева, Н.Н. Кузнецова, Г.Э. Елькин – Л.: Наука. – 1979. – 286 с.

149. Аймухамедова, Г.Б. Зависимость свойств пектиновых веществ от их метоксильной составляющей / Г.Б. Аймухамедова, З.К. Каракаева, Н.П. Шелухина – Фрунзе: «Илим» – 1990. – 91с.

150. Караколев, Г. Пектинови вещества. Химия, производства, приложение / Г. Караколев, И. Огненов, М. Маринов. – София: Державна из-во. «Наука и искусство». – 1956. – 956 с.

151. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М.: Просвещение. – 1975. – 380 с.

152. Горшкова, Р.М. Влияние кислотности раствора на гидролиз протопектина подсолнечника и моносахаридный состав продуктов реакции : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Горшкова Раиса Михайловна. – Душанбе, 2004. – 81 с.

153. Статический и динамический режимы кислотного гидролиза протопектина корзинки подсолнечника / Р.М.Горшкова [и др.] / Известия Академии Наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2010. – №3 (140). – С. 69-75.

154. Махкамов, Х.К. Характеристика фракций полисахаридов подсолнечника, полученных в динамическом режиме / Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, С. Халикова // Материалы междунаро. науч.-практ. конф. «Комплексный подход к использованию и переработке угля» - Душанбе, 2013. - С.177-179.

155. Халиков, Д.Х. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т.55. - №11. - С. 887-891.

156. Халиков, Д.Х. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т.55. - №12. - С. 975-980.

157. Халиков, Д.Х. Энергия активации распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. - №8. - С. 623-628.