

На правах рукописи

**Рахматов Баходур Сайдалиевич**

**КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ  
ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук



Душанбе – 2010 г.

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений»  
Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики  
Таджикистан

Научные руководители:	доктор химических наук, академик Академии наук РТ, профессор <b>Халиков Джурабай Халикович</b> кандидат химических наук, <b>Авлоев Хакбаркул Хайдарович</b>
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор <b>Исобаев Музафар Джумаевич</b> кандидат технических наук, <b>Тешаев Хуршед Икрамович</b>
Ведущая организация:	Кафедра физической химии химического факультета Таджикского национального университета

Защита состоится: «24» ноября 2010 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

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

Автореферат разослан «20» октября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Одним из основных параметров пектиновых полисахаридов, благодаря которому они приобретают гелеобразующие свойства, является молекулярная масса (ММ) или эквивалентная ей величина характеристической вязкости ( $[\eta]$ ). В литературе имеются многочисленные уравнения, связывающие величину  $[\eta]$  с ММ. Однако, данные различных авторов, полученные для пектинов, из одних и тех же источников, не всегда соответствуют друг другу. Одной из основных причин такого поведения пектиновых веществ (ПВ) является, по-видимому, их композиционная неоднородность. В связи с этим изучение химической и молекулярной неоднородности ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, путем разделения их на более узкие фракции и распределение моносахаридного состава и ММ соответствующих полимеров, может дать ценную информацию о структуре протопектина и способах связывания полимерных цепей при формировании относительно устойчивых агрегатов, а также о природе межмолекулярных связей, стабилизирующих сетчатые структуры. С другой стороны, результаты этих фундаментальных исследований могут быть использованы при разработке новых способов получения ПВ, приводящих к формированию привитых и линейных полимерных цепей с заданным моносахаридным составом и однородной молекулярной структурой, как следствие модификации отдельной стадии технологического процесса гидролиза растительного сырья или при выделении ПВ из раствора гидролизата. Наконец, эти исследования позволяют адаптировать технологии получения ПВ для их использования в различных отраслях производства, в частности в пищевой или фармацевтической промышленности. В связи с этим изучение взаимосвязи химической структуры, характеристической вязкости и молекулярной массы фракций ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, не только способствует получению уравнения, связывающего величины  $[\eta]$  с ММ, но и является актуальной задачей в проблеме разработки способа получения ПВ с заданными структурными и молекулярными характеристиками.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является изучение структурной и молекулярной неоднородности ПВ, полученных из различных источников растительного сырья. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- фракционирование ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, методами дробного осаждения и дробного растворения;
- изучение моносахаридного состава фракций ПВ, полученных из различных источников растительного сырья.
- изучение свойств разбавленных растворов ПВ, оценка численных значений характеристической вязкости и молекулярной массы для фракций пектинов различной природы, использование полученных данных для составления уравнений взаимосвязи  $[\eta]$  с ММ;

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Поиск и создание новых полимерных материалов и биологически активных веществ на базе продуктов синтетического и растительного сырья» (ГР №0106ТД414 от 16 марта 2006г.).

**Научная новизна работы:**

- на примерах яблочного, цитрусового и подсолнечного пектинов впервые, методами турбодиметрического титрования и дробного растворения в водно-спиртовой среде, изучена закономерность одновременного разделения ПВ на фракции, отличающиеся по структурным и молекулярным параметрам.
- показано, что с увеличением объемной доли спирта в системе все более выделяются фракции ПВ с меньшими ММ и обогащенные остатками нейтральных сахаров, что дает возможность, особенно в начальных стадиях фракционирования, получить высококачественные ПВ с высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты (ГК), её степени этерификации (СЭ) и высокими значениями ММ.
- Впервые, используя метод одновременного фракционирования по молекулярной массе и полисахаридному составу ПВ, получены фракции, близкие по химической структуре, но отличающиеся по ММ, что дало возможность измерением величин  $[\eta]$  и ММ, составить взаимосвязь между ними в рамках уравнений Марка-Куна-Хаувинга.
- Полученные экспериментальные данные позволяют модифицировать технологию получения высококачественных ПВ из различных источников растительного сырья, для их использования в выбранной отрасли производства.

**Практическая значимость работы.** Разработанный способ фракционирования ПВ из раствора гидролизата является ключевой стадией при получении высокоочищенных ПВ с собственной биологической активностью или как природного ионногенного полимера, используемого для формирования различных видов микро- и нанокapsул как носителей лекарственных средств в фармацевтической отрасли производства.

Полученные физико-химические закономерности могут являться основой при характеристике композиционной неоднородности ПВ, полученных из различных источников растительного сырья.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статьи в реферируемых научных журналах и 4 материала конференций.

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались и обсуждались на Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». (Душанбе, 2006г.), на республиканской научно-практической конференции «Нынешняя ситуация, проблема, перспектива защиты и рациональное использование природных ресурсов Таджикистана». (Душанбе, 2008г.), Международной конференции «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства,

применение». (Ташкент, 2008г) и VI Нумановских чтениях. (Душанбе, 2009г.)

**Объем и структура работы.** Диссертация представляет собой рукопись объемом 98 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводам. Иллюстрирована 19 рисунками, 14 таблицами и одной схемой. Список использованной литературы включает 117 наименований.

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

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные сведения, имеющиеся в первоисточниках о первичной структуре ПВ, об их функциональной особенности в составе клеточной стенки высших цветковых растений, их роли в определении прочности и растяжимости клеточных стенок, тургоре, устойчивости растения к засухе и к низким температурам, обеспечении водно-солевого обмена. Подробно приводится обзор методов фракционирования полимеров по молекулярным массам, на примерах целлюлозы и агарозы. Особое внимание уделяется оценке молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) полисахаридов по данным фракционирования. Отдельный раздел обзора посвящен изучению химической неоднородности пектиновых веществ, изменению моносахаридного состава фракций, их влияние на конформацию ПВ в растворе. В литературном обзоре также приводятся сведения относительно вторичной, третичной и четвертичной структуры пектиновых веществ. Эти данные являются важными для понимания механизма гелеобразования ПВ, контроля и манипулирования механическими свойствами посредством рационального изменения точной молекулярной структуры. На основании анализа обширных литературных данных, автором сделан вывод о том, что конформационное изменение пектиновых макромолекул в основном зависит от включения в их цепи остатков рамнозы и степени этерификации карбоксильных групп.

В экспериментальной части (глава 2) приведена характеристика исходных растительных материалов, реагентов и рабочих растворов, методика проведения кислотного гидролиза и методика фракционирования ПВ по ММ при дробном растворении и турбидиметрическом титровании. Приводятся также методики количественного анализа функциональных групп ПВ, ионов кальция и определение содержания нейтральных сахаров методом газожидкостной хроматографии. Даны методики измерения характеристической вязкости разбавленных растворов ПВ и особенности определения ММ и ММР методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ).

В главе 3 «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором при фракционировании ПВ методом дробного растворения, результаты количественных анализов остатков галактуроновой кислоты и степени ее этерификации, значения характеристической вязкости и ММ выделенных фракций. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Объекты и методики исследования

**1. Получение ПВ.** ПВ корзинок подсолнечника (ПКП), выжимок яблок (ПЯ) и кожуры апельсина (ПЦ) были получены кислотным гидролизом растительного сырья при 85°C, pH=1,2 и гидромодуле 1:20. Из раствора гидролизата, после удаления твердых частиц фильтрацией, ПВ выделяли осаждением трехкратным объемом этанола. Содержание звеньев ГК определяли карбазольным методом, степень ее метилирования титрованием до и после деметоксилирования, а звенья нейтральных сахаров (НС) газожидкостной хроматографией.

**2. Турбидиметрическое титрование** проводили на лабораторном турбидиметре 2100 ANIS (HACH, USA) при комнатной температуре, используя в качестве растворителя 0,1% водный раствор ПВ, а в качестве осадителя 95% этанол. Мутность определяли в нефелометрических единицах (NTU) при  $\lambda$  455 нм. Отчеты производили при добавлении осадителя до тех пор, пока мутность раствора не перестала изменяться.

**3. Характеристическую вязкость  $[\eta]$**  определяли в вискозиметре Уббе-лоде путем измерения времени течения ПВ в 1% -ном водном растворе KCl или NaCl при различных концентрациях. Время течения растворителя при 25°C составляло, соответственно, 31,4 и 54,9 сек.

**4. Среднечисловую (Mn) и среднемассовую молекулярную массы (Mw)** определяли методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ). Для разделения пектинов использовали две эксклюзионные колонки, содержащие PL-Aquagel OH60 и PL-Aquagel OH40.

### 2. Молекулярная и структурная полидисперсность пектиновых веществ

Процессы получения пектиновых веществ (ПВ) имеют вероятностный характер, поэтому они представляют собой не индивидуальное вещество, а набор полимергомологов с некоторой средней молекулярной массой и определенным молекулярно-массовым распределением. К тому же для ПВ, как представителей природных полимеров, указанная неоднородность осложняется неоднородностью макромолекул по составу. Композиционная неоднородность, также как и неоднородность по молекулярной массе, характеризуется функцией распределения по составу, описывающей зависимость массовой доли биополимера от содержания в нем того или иного остатка кислых, этерифицированных и нейтральных сахаров. Существенное значение имеют и другие факторы – последовательность распределения блоков рамногалактуронана или степень прививки арабиногалактановых боковых цепей. Однако, в достаточной степени, теоретические основы для характеристики, и тем более регулирования этих параметров непосредственно в процессе гидролиза протопектина на сегодняшний день отсутствуют. Поэтому накопление экспериментальных данных по выявлению молекулярной и композиционной неоднородности ПВ

в зависимости от методов их получения актуально. Исходя из этого, целью настоящей части работы является изучение неоднородности ПВ, полученных кислотным гидролизом из различных источников растительного сырья, методом турбидиметрического титрования.

Определенное количество 0,1% водного раствора ПВ, помещали в стакан, добавляли при перемешивании по заданному количеству 95% раствор этилового спирта. Содержимое стакана выливали в ампулу, которую помещали в измерительную ячейку турбидиметра 2100AN IS (фирма HACH, USA) и измеряли мутность  $D$  в НТУ при  $\lambda$ , 455 нм. Обработка полученных данных (рис.1), а также величин ММ и ММР проводилась по общепринятой методике. В качестве примера в таблице 1 приводятся экспериментальные данные, полученные при титровании раствора пектина корзинки подсолнечника (КП) этанолом. Расчет величины  $[\eta]$  проводили по уравнению Хаггинса  $\eta_{уд}/C = [\eta] + K'[\eta]^2C$ , где  $\eta_{уд}$  –удельная вязкость,  $C$  –концентрация, а  $K'$  –константа Хаггинса.

Используя полученные данные для всех фракций пектина КП, яблочного (ЯП) и цитрусового (ЦП) пектинов строили интегральную (зависимость  $D_2$  от  $\gamma$ ) и дифференциальную (зависимость  $\Delta D_2/\Delta\gamma$  от  $\gamma$ ) кривые турбидиметрического титрования, которые представлены на рис. 1.

Таблица 1

Результаты турбидиметрического титрования 0,1% раствора пектина КП 95% раствором этанола

№ опыта	$V_{(C_2H_5OH)}$ (95%)	$\gamma =$ $V/(V_0+V)$	$\Delta\gamma$	$1-\gamma$	$D$	$D_1 =$ ( $D - D_0$ )	$D_2 =$ $D_1/(1-\gamma)$	$\Delta D_2$	$\Delta D_2/\Delta\gamma$
2	1,5	0,0566		0,9434	9,56	5,46	5,79		
3	3	0,1071	0,0505	0,8929	10,36	6,26	7,01	1,22	24,21
4	5	0,1667	0,0595	0,8333	10,55	6,45	7,74	0,73	12,24
5	8	0,2424	0,0758	0,7576	12,5	8,4	11,09	3,35	44,19
6	11	0,3056	0,0631	0,6944	13,75	9,65	13,90	2,81	44,48
7	15	0,3750	0,0694	0,6250	19,91	15,81	25,30	11,40	164,16
8	20	0,4444	0,0694	0,5556	26,9	22,8	41,04	15,74	226,71
9	25	0,5000	0,0556	0,5000	30,4	26,3	52,60	11,56	208,08
10	30	0,5455	0,0455	0,4545	30,9	26,8	58,96	6,36	139,92
11	35	0,5833	0,0379	0,4167	33,7	29,6	71,04	12,08	318,91
12	40	0,6154	0,0321	0,3846	32,3	28,2	73,32	2,28	71,14
13	45	0,6429	0,0275	0,3571	32,3	28,2	78,96	5,64	205,30

**Примечание:**  $V$  -объем добавленного осадителя;  $D$  -оптическая плотность раствора пектина;  $D_0$  -оптическая плотность до порога осаждения, т.е. оптическая плотность еще прозрачного раствора до начала выделения из него пектина;  $\gamma$  - объемная доля осадителя;  $D_1$  -оптическая плотность, обусловленная выделением пектина;  $D_2$  -оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора осадителем;  $V_0$  -25 мл;  $D_0 = 4.1$ ;  $C_0 = 0,1\%$ .

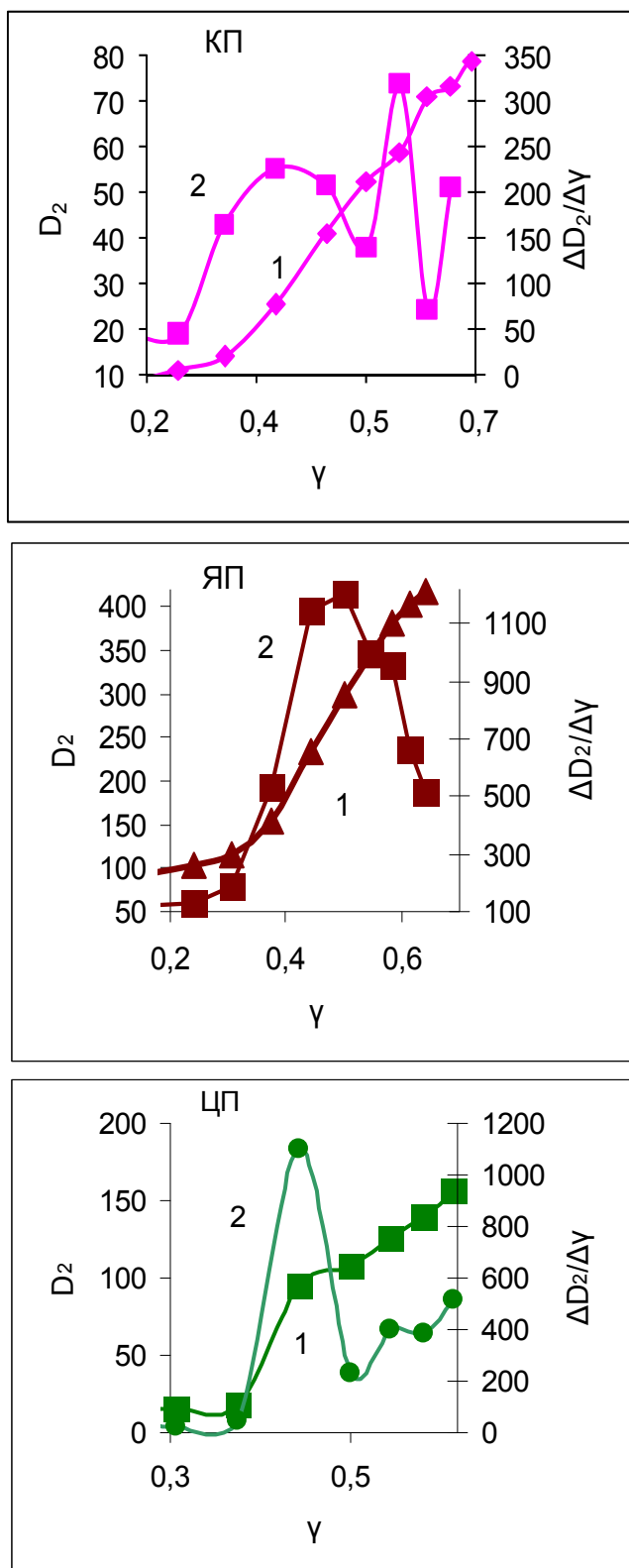


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые турбодиметрического титрования растворов пектина.

значительно высоком показателе мутности и асимметричности дифференциальной кривой турбодиметрического титрования этого пектина. Как уже отмечалось ранее, для пектинов со значительной композиционной неоднородностью титруются фракции неоднородные по молекулярной

Сравнительная оценка представленных диаграмм, показывает, что при прочих равных условиях титрования, мутность растворов ЯП и ЦП, особенно в области основного максимума от 2,5 до 5 раз, превышает мутность раствора пектина КП. Как видно из рисунка 1, для всех исследованных пектинов дифференциальные кривые не являются симметричными. Различия в мутности растворов при титровании этанолом, а также асимметричность или бимодальность дифференциальных кривых, прежде всего, свидетельствуют о неоднородности пектиновых веществ не только по молекулярной массе, но и по составу. Из табл. 2 следует, что молекулярные массы изученных пектинов не очень сильно отличаются друг от друга, в то время как значение характеристической вязкости для пектина КП существенно ниже, чем для ЯП и ЦП. Константа Хаггинса больше 0,5 свидетельствует о «плохом» качестве растворителя для всех изученных объектов. Это означает, что при незначительном различии молекулярной массы, формы макромолекул пектинов отличаются друг от друга. В частности, пектин КП набухает меньше, чем ЯП и ЦП, о чем свидетельствует высокое значение величины  $K'$ . Высокое значение ММР ЯП, также проявляется в



массе. Это объясняется тем, что растворимость макромолекул ПВ, по-видимому, определяется одновременно и их размером и, в большей степени, составом. Поэтому в системе, чувствительной к изменению того и другого

Таблица 2.

## Характеристика пектинов

Параметры	ПКП	ПЯ	ПЦ
ГК, %	69,39	78,74	84,15
СЭ ГК, %	86,95	76,73	52,1
НС, %	8,92	6,31	8,439
$[\eta]$ , дл/г	1,72	3,29	3,75
Mw, дал	155100	159000	179200
Mw/Mn	2,0	9,5	2,66
K' -конст. Хаггинса	0,863	1,534	0,600

фактора, в одной фракции могут оказаться макромолекулы, в которых уменьшение молекулярной массы компенсируется соответствующим изменением состава, т.е. весьма различные по составу и размеру. Накопление в одной фракции аномально больших количеств макромолекул (например для ЯП и ЦП) может быть обусловлена именно этими причинами, проявляющихся в асимметрии кривых турбодиметрического титрования.

Таким образом, фракционирование ПВ методом турбодиметрического титрования дает ценную информацию не только о неоднородности молекулярных масс, но и о полисахаридном составе ПВ.

### 3. Структурная неоднородность пектиновых веществ

ПВ, получаемые при кислотном гидролизе протопектина растительных клеток, обладают неоднородностью моносакхаридного состава и молекулярной массы. Регулирование этих параметров непосредственно в процессе гидролиза протопектина является одной из основных задач при разработке технологии получения ПВ. Однако такой подход представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку зависит от вида растительного сырья, сорта, степени его зрелости, условий хранения и продолжительности процесса гидролиза. С другой стороны, для разработки комплексной технологии получения ПВ с заданными свойствами требуются дополнительные исследования в последующих цепочках процесса, а именно на стадии выделения ПВ из раствора гидролизата. Одним из альтернативных способов увеличения однородности, как по моносакхаридному составу, так и молекулярной массе является фракционирование ПВ. Исходя из этого, целью настоящей части работы является изучение структурной и молекулярной неоднородности фракций ПВ, полученных дробным растворением в системе «вода – этиловый спирт» с различным соотношением.

Высушенные образцы ПВ использовали для их фракционирования. Для этого из ПВ, массой 5-7 г, последовательно экстрагировали фракции смесью «вода-этанол» с различным соотношением. Растворы концентрировали до

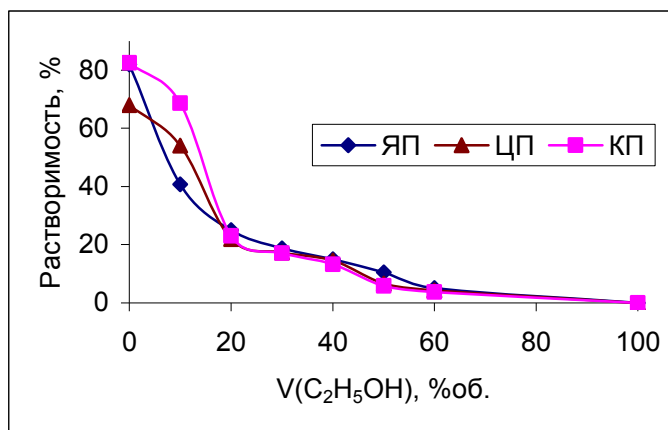


Рис. 2. Растворимость фракций ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, при фракционировании дробным растворением в системе «вода-этанол».

20%. На рис. 2 видно, что в растворе растворяются. По мере увеличения доли

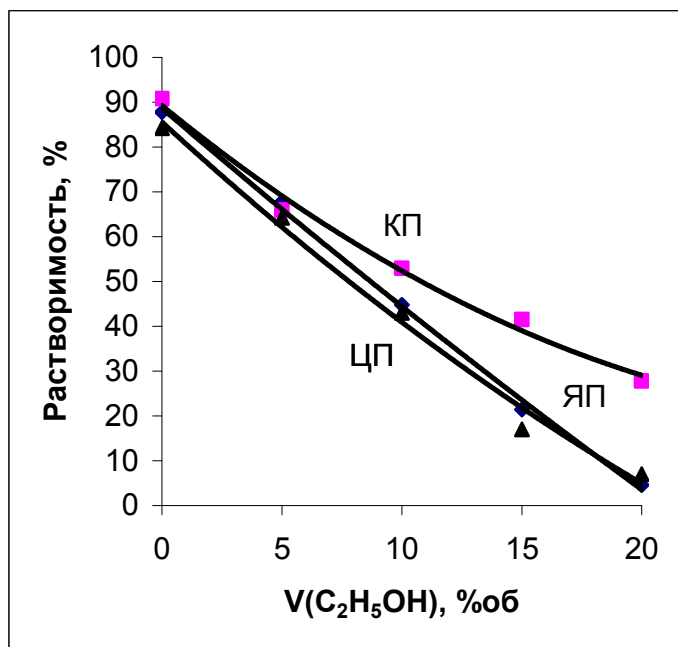


Рис. 3. Растворимость фракций ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, при фракционировании дробным растворением в системе «вода-этанол» в области изменения содержания этанола до 20%.

необходимого объема; соответствующие фракции выделяли путем осаждения трехкратным объемом этанола, высушивали и определяли для каждой фракции выход, структурные и молекулярные параметры. На рис.2 приводится растворимость фракций ПВ, полученных последовательной дробной экстракцией смесью вода-этанол с различным соотношением, а на рис.3, растворимость при содержании этанола в области системы растворителей до этанола ПВ практически не воды в системе происходит постепенное увеличение растворимости, и максимальная растворимость достигается в чистой воде. Однако 100%-ного растворения ПВ не происходит. Нерастворимый в воде набухший остаток представляет собой микрогель, который нами ранее был идентифицирован как сетчатый полимер. Содержание микрогеля зависит от вида растительного сырья и технологии получения ПВ. В данном случае выход микрогеля зависит от вида сырья и составляет от 18 до 30%. На рис. 2 видно, также, что наиболее резкое изменение растворимости ПВ в системе вода-этанол наблюдается для фракций, выделенных в

области до 20% объема этанола. При уменьшении содержания этанола от 100 до 20% суммарная растворимость фракций достигает примерно 20%. Исходя из этого, нами было проведено фракционирование ПВ в области изменения содержания этанола в системе растворителей от 20 до 0 % об. На рис. 3 видно, что растворимость выделенных фракций уменьшается с ростом содержания этанола в системе.

Изменение растворимости ПВ в системе вода-этанол может быть связано с несколькими причинами. Прежде всего, при фракционировании предполагается, что с ростом содержания этанола в системе растворителей происходит растворение фракций ПВ, имеющих более низкую молекулярную массу. Полученные результаты настоящей работы действительно свидетельствует о правомочности такого высказывания. Другим важнейшим параметром, влияющим на растворимость ПВ в системе вода-этанол, является содержание остатков ГК во фракциях ПВ и их СЭ, а также содержание остатков нейтральных сахаров. Влияние этих параметров, по-

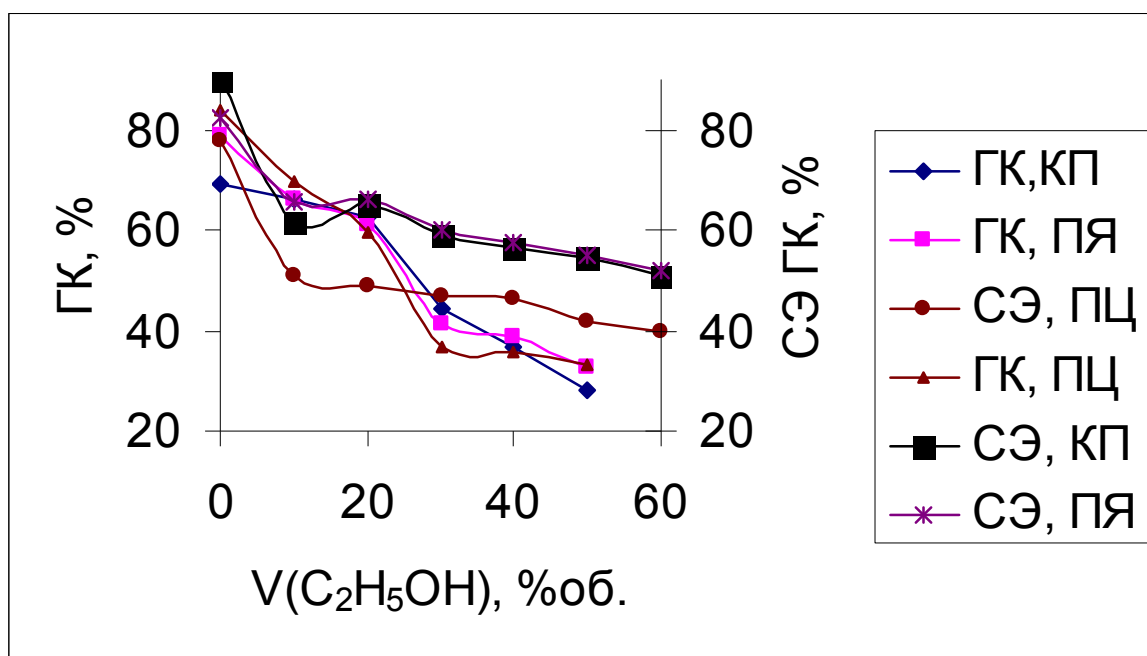


Рис. 4. Содержание звеньев ГК и степень их этерификации во фракциях различных ПВ, полученных при дробном растворении в системе «вода-этанол» с различным соотношением.

видимому, проявляются в результате изменения гидрофобно-гидрофильного баланса. Наконец очень важным параметром, влияющим на растворимость фракций ПВ, является структура (сетчатая, привитая или линейная) полимерной цепочки, обуславливающая формы макромолекул в растворе и характер взаимодействия полимерной цепочки со своими звеньями и молекулами растворителей. Комплексное проявление всех этих факторов можно объединить под названием композиционная неоднородность, что обуславливает растворимость фракций ПВ в выбранной системе растворителей.

На рис. 4 приводится содержание остатков ГК во фракциях ПВ, полученных во всей области изменения соотношения растворителей. Из рис. 4 видно, что для фракций ПВ, выделенных при возрастающей доле этанола в растворителе, содержание звеньев ГК уменьшается, причем наиболее резкое снижение происходит в области изменения содержания этанола в растворителе до 50%. При увеличении содержания спирта в растворителе свыше 50% об., содержание звеньев ГК снижается более чем на 20%, и фактически, фракции, полученные в этой области, нельзя назвать ПВ, т.к. их основную массу составляют балластные вещества (БВ).

Изменение содержания остатков ГК в ПВ более четко проявляется при фракционировании ПВ в системе растворителя, содержащего этанол до 20%. В этом случае, с ростом содержания этанола в системе, происходит уменьшение содержания остатков ГК во фракциях ПВ, но проявляется более четко и выявляет влияние природы исходного растительного сырья. Действительно, среди выбранных объектов исследований во всех фракциях наибольшее количество звеньев ГК содержится в ЯП и наименьшее - в пектине КП. Так например, при увеличении содержания спирта в системе до 15% об., содержание звеньев ГК изменяется в ЯП от 65 до 55%, в ЦП - от 60 до 45% и в пектине КП - от 63 до 40%, причем для первых двух пектинов значение данного параметра во всей области изменения состава растворителей снижается до 50% и 40% соответственно.

На рис. 4 также видно, что с ростом содержания спирта в системе в первую очередь выделяются ПВ с меньшими значениями этерифицированных остатков ГК. Это, по-видимому, связано с зависимостью растворимости ПВ от СЭ ГК. Действительно, с ростом СЭ ГК в ПВ, растворимость в воде увеличивается, а при уменьшении СЭ ГК увеличивается растворимость ПВ в водноспиртовой среде. Исходя из этого, можно предположить, что при фракционировании ПВ в выбранной системе происходит не только разделение по ММ, но и по структуре. Как видно на рис. 4, при последовательном снижении доли этанола в системе растворителей в конце фракционирования можно получить ПВ с очень высоким содержанием остатков ГК и степени их этерификации, т.е. высококачественные ПВ. Основное изменение СЭ ГК при фракционировании происходит также в области изменения содержания этанола до 20% об. Именно в этой области соотношения растворителей наиболее четко проявляется влияние природы исходного растительного сырья на свойства выделяемых фракций. Действительно наиболее резкое изменение СЭ ГК при фракционировании происходит для ЯП, а для ЦП во всей области изменения соотношения растворителей СЭ ГК больше, чем для двух остальных ПВ (рис. 4). Как уже отмечалось выше, изменение моносакхаридного состава выделяемых фракций, как правило, влияет на их гидрофобно-гидрофильный баланс при растворении в воде или водно-спиртовой среде. Для подтверждения этого факта была изучена набухаемость выделенных фракций в воде. Как известно первой стадией растворения любого полимера, в том числе и ПВ, как представителя природного полимера, является набухание.

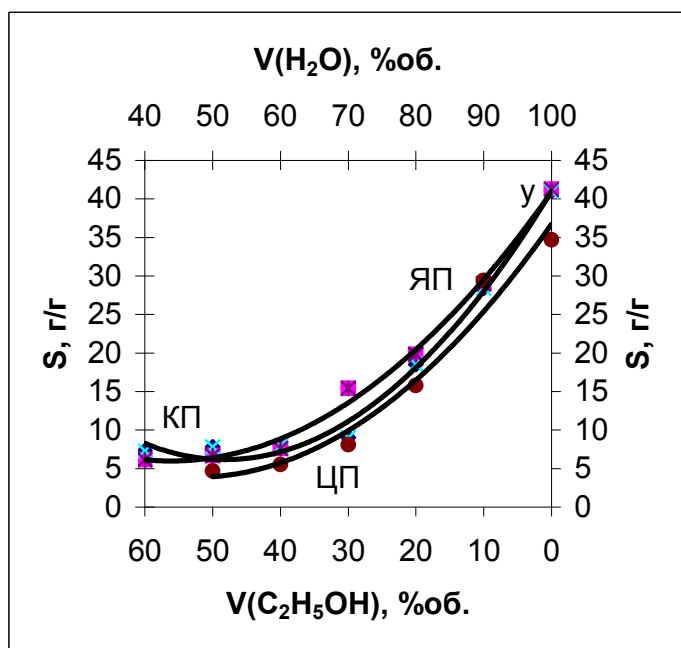


Рис. 5. Степень набухания фракций ПВ, выделенных при различном соотношении вода-этанол. в воде.

Важно, что смешение ПВ с водой осуществляется медленно и его промежуточные стадии легко фиксируются. В данном случае набухание ПВ в воде осуществлялось до достижения равновесного значения. Образцы ПВ с исходной массой  $m_0$ , набухали в воде до достижения равновесного значения и удалив межфазные воды, путем центрифугирования в специальных пробирках, снабженных стеклянными сетками, фиксировали массу ( $m$ ) набухшего ПВ. Степень набухания ( $S$ ) ПВ определяли

Табл. 3.

Уравнения зависимости  $S$  от  $V(H_2O)$  и величина ( $R^2$ ) для различных ПВ

№, п/п	ПВ	Уравнение	$R^2$
1	ЯП	$S = 0,0111V((H_2O))^2 - 0,9719V(H_2O) + 27,302$	0,9943
2	КП	$S = 0,015V((H_2O))^2 - 1,5555V(H_2O) + 46,466$	0,9914
3	ЦП	$S = 0,0119V((H_2O))^2 - 1,1283V(H_2O) + 30,64$	0,9706

по формуле:  $S = (m - m_0) / m_0$ .

На рис. 5 приводятся эти результаты для фракций ПВ, выделенных в различной области изменения содержания этанола. На рис. 5 видно, что для фракций ПВ, выделенных при высоком содержании этанола в системе, величина  $S$  принимает наименьшие значения. Для фракций ПВ, выделенных с возрастающим содержанием воды в системе, набухаемость растет, достигая максимума при контакте с чистой водой, а величина  $S$  в этом случае достигает значения, практически на порядок превышающего первоначальную величину. Причина такого резкого изменения степени набухания в зависимости от состава растворителей, скорее всего, связана с изменением моносакхаридного состава выделенных фракций и, связанным с ним, возрастанием гидрофобности образцов, как следствие снижении остатков ГК и её СЭ. Так, например, для фракций ПВ, выделенных при 20 и более объемных процентах этанола, содержание ГК и СЭ для всех изученных трех видов ПВ имеют минимальные значения, что связано с обогащением состава фракций остатками нейтральных сахаров, которые усиливают гидрофобность. Для фракций, выделенных при большем содержании воды, в

результате возрастания остатков ГК и их СЭ постепенно увеличивается гидрофильность, величина которой достигает максимального значения для фракций, выделенных в 100 %об. воды. Зависимость степени набухания фракций от объемной доли воды в системе растворителей достаточно хорошо описывается корреляционным уравнением второй степени при величинах коэффициента корреляции близкой к единице (Табл. 3). Из табл. 3 видно, что для фракций различных пектинов, выделенных при 100 % об. содержания воды, четко проявляется влияние природы различных пектинов. Наибольшая величина степени набухания ( $S = 46,5$  г/г) достигается для пектина КП, а для ЦП и ЯП эта величина принимает значения 30,6 и 27,3 г/г, соответственно. Снижение значений данного параметра для двух последних пектинов, по сравнению с пектином КП, по-видимому, связано с наличием в их макромолекулах боковых ответвлений, в состав которых, в основном, входят остатки нейтральных сахаров, что в определенной степени может снижать гидрофильность этих пектинов в воде и, как следствие этого, вызывать снижение величины степени набухания.

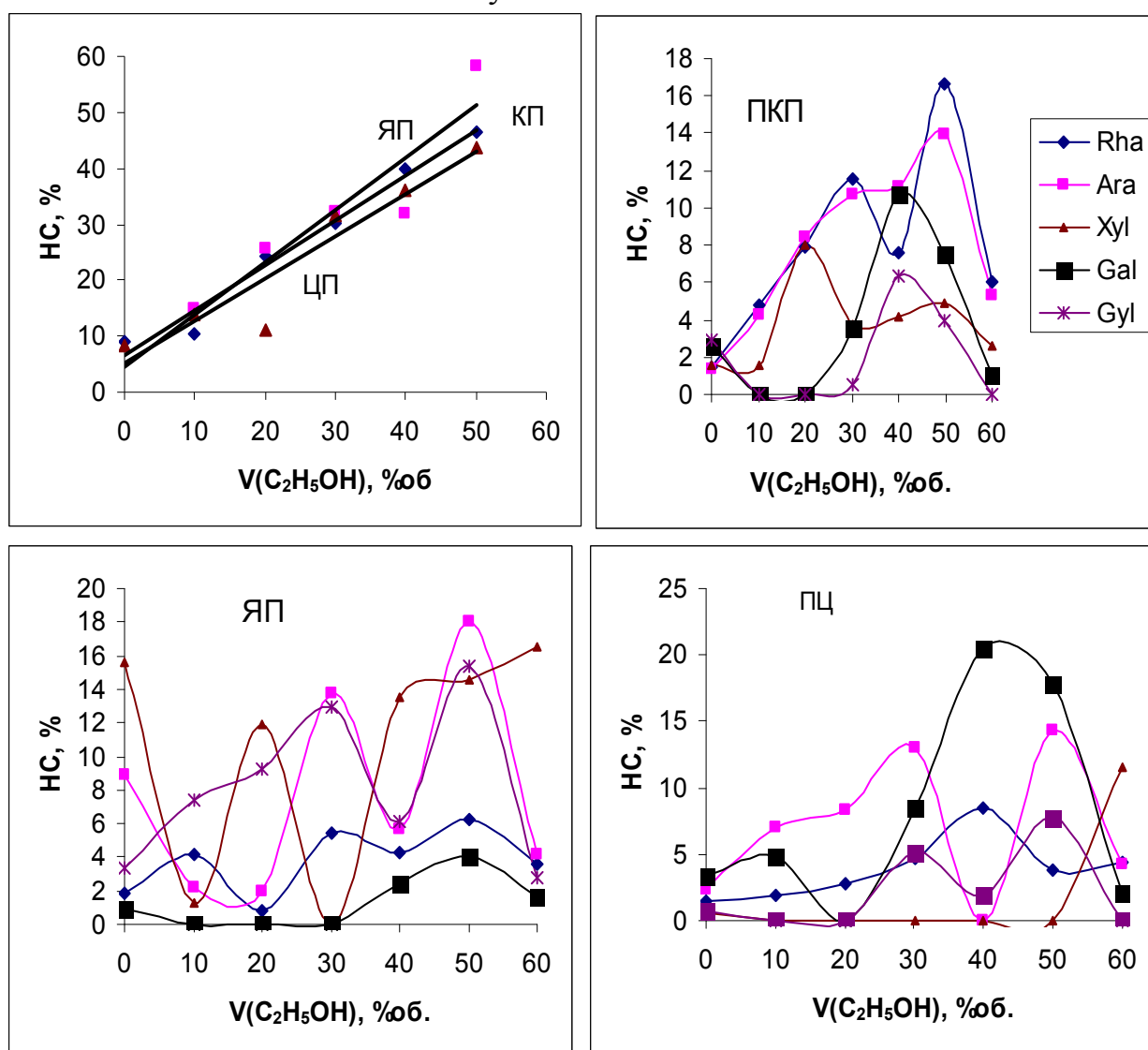


Рис. 6. Содержание звеньев нейтральных сахаров и их отдельных составляющих во фракциях, выделенных при различных соотношениях системы «вода-спирт» из ПВ различных источников растительного сырья.

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении доли этанола при экстракции ПВ в первую очередь выделяются фракции, обогащенные неэтерифицированными звеньями ГК и звеньями нейтральных сахаров.

Сказанное достаточно хорошо иллюстрируется данными, полученными при анализе общего содержания нейтральных сахаров во фракциях ПВ (рис. 6). Из рис. 6 видно, что при увеличении содержания этанола в растворителе до 50%, доля звеньев НС во фракциях в зависимости от природы ПВ увеличивается. В этой области содержание НС с увеличением содержания спирта в растворителе увеличивается практически по прямой линии, что не наблюдается по отношению к звеньям отдельных моносахаридов. Как видно из данных анализа отдельных остатков нейтральных моносахаридов во фракциях (рис.6), они распределены неравномерно – с ростом доли спирта в экстрагенте изменение в их содержании происходит волнообразно. Для пектина КП во всех фракциях состав нейтральных сахаров определяется в основном рамнозой и арабинозой, для ЯП – арабинозой, ксилозой и глюкозой, а для ЦП – арабинозой и галактозой. Присутствие остатков арабинозы в спирторастворимых фракциях свидетельствует о лабильности связей, образованных этим моносахаридом в протопектине и продуктах его распада во всех исследованных образцах. Аналогичные данные были получены ранее при изучении процесса гидролиза протопектина яблочной выжимки, где, как и в данной работе, в составе нейтральных моносахаридов, наряду с остатками арабинозы, были обнаружены остатки глюкозы. Остатки последнего моносахарида в других изученных пектинах практически не обнаружены. Распределение остатков других моносахаридов существенно зависит от природы пектинсодержащего сырья. Так, для фракции пектина КП, наряду с арабинозой, обнаруживается большое количество остатков рамнозы, что указывает на наличие этого моносахарида в боковых звеньях рамногалактуронана и возможность его распада по этим связям. Остатки моносахарида маннозы во всех изученных фракциях пектина практически равны нулю.

В заключении данного раздела следует отметить, что полученные экспериментальные данные могут являться основой при разработке новой технологии получения ПВ, путем включения дополнительной стадии в части очистки раствора гидролизата. Для того чтобы лучше представить суть данной разработки, необходимо сопоставить значения выходов фракций ПВ с содержанием в них остатков ГК и степени этерификации. На рис. 7 приводится зависимость выхода доли фракций ПВ от содержания в них остатков ГК и СЭ ГК. При расчете доли фракций выход ПВ при отсутствии этанола в системе растворителей принимается за 100%. Как видно на рис. 7, зависимость доли фракций ( $\phi$ ) возрастает с увеличением содержания остатков ГК и ее СЭ. Отмеченная зависимость описывается экспоненциальным законом. Однако коэффициенты корреляции ( $R^2$ ) были



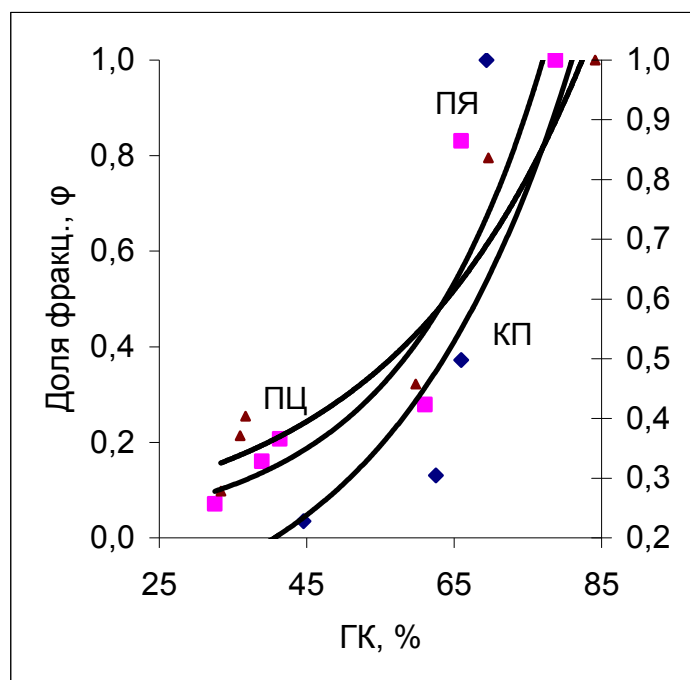


Рис.7. Зависимость доли фракции ( $\phi$ ) от содержания остатков ГК в фракциях ПВ, выделенных из различных источников растительного сырья.

способа получения высококачественного пектина путем отделения основной массы ПВ от «хвостов».

Таким образом, изучение моносахаридного состава отдельных фракций, выделенных при дробном растворении ПВ в водноспиртовой среде, дает ценную информацию относительно общности механизма распада протопектина из различных источников растительного сырья. С другой стороны, полученные результаты позволяют, наряду с управлением параметров реакции гидролиза в процессе разработки технологии получения высококачественных пектинов, обратить особое внимание на стадии выделения ПВ из раствора гидролизата путем эффективного разделения кислых и нейтральных полисахаридов.

#### 4. Молекулярные и конформационные характеристики пектиновых веществ

ПВ, получаемые при кислотном гидролизе протопектина растительных клеток, по своей природе являются высокомолекулярными ионогенными природными привитыми сополимерами. В зависимости от технологии получения изменяется не только молекулярная масса, но и степень ионизации, моносахаридный состав, степень прививки и другие параметры ПВ, приводящие к получению как молекулярной, так и структурной неоднородности целевого продукта. Композиционная неоднородность ПВ в значительной степени затрудняет получение информации о молекулярной структуре ПВ - молекулярная масса, ММР и гибкости полимерных цепей. Поэтому данному вопросу посвящены немногочисленные публикации и данные различных ав-

относительно небольшими, во всех случаях укладывались в пределах 0,8-0,9. С технологической точки зрения является важным, что основная масса ПВ, содержащих более 50% остатков ГК и имеющих степень этерификации не менее 60%, достигает величину не менее 80% от общего количества выделяемых фракций. Эти ПВ можно отнести к высококачественному целевому продукту. Оставшиеся ПВ можно отнести к «хвостам», хотя они также имеют соответствующие области применения. Это дает возможность разработки



торов не совпадают. Исходя из этого, целью настоящей части работы является изучение гидродинамических свойств ПВ в разбавленном растворе и выявление взаимосвязи молекулярной и структурной неоднородности пектинов, полученных из различных источников растительного сырья.

Характеристическую вязкость пектинов определяли путем измерения времени течения растворов различных концентраций в вискозиметре Уббе-лоде. В качестве растворителя использовали 1% раствор КС1. Время течения растворителя 54,9 сек при 25°C. Среднемассовую молекулярную массу ( $M_w$ ) определяли методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ). В зависимости от вязкости раствора пектина, высушенный образец растворяли в 0,05M  $\text{NaNO}_3$  до конечной концентрации 1 или 2 мг/мл, центрифугировали при 20000 g в течение 30 минут. Элюент и растворы пектинов фильтровали через 0,45 мм мембранный фильтр (Millipore Millex – HN). Раствор в количестве 0,1 – 0,2 мл автоматически вводится в хроматограф. Измерения проводились трижды. Скорость потока элюента – 0,8 мл/мин. Система подачи растворителя состоит из двухканального вакуумного дегазатора, насоса высокого давления (Waters 1515 Isocratic Pump), и автоинжектора (717 plus Auto injector, Waters). Для разделения пектинов использовали две эксклюзионные

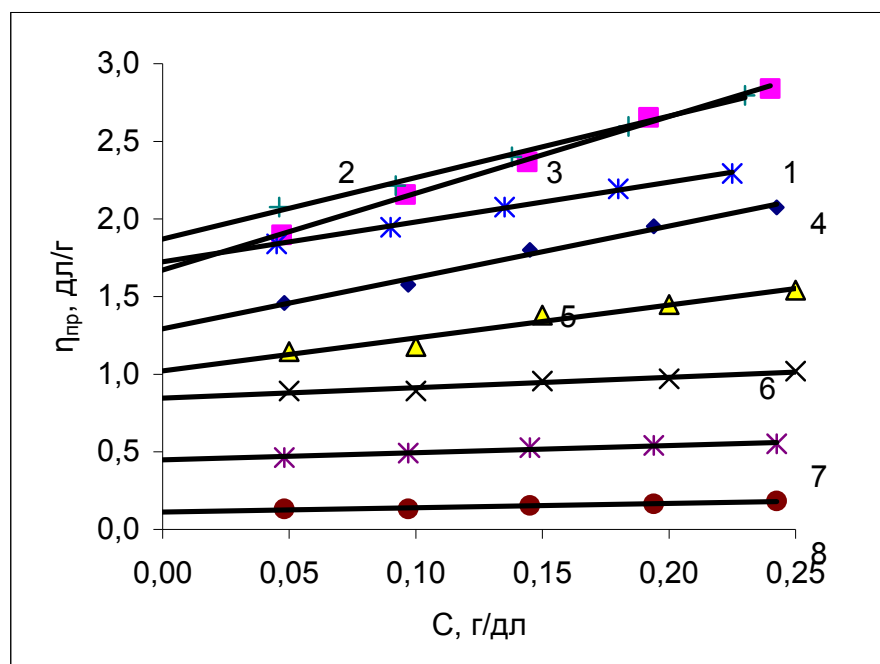


Рис. 8. Зависимость величины  $\eta_{пр}$  от  $C$  для фракций пектинов КП, выделенных при дробном растворении в системе вода-этанол при различном объемном содержании спирта.  $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , %об.: 0(1, исх.ПВ); 0(2); 10(3); 20(4); 30(5); 40(6); 50(7); 60(8).

Изменение коэффициента преломления в зависимости от концентрации полимера  $dn/dc$  в 0,05M  $\text{NaNO}_3$  равно 0,130. Значение  $M_w$  были получены на ЭЖХ с использованием универсальной калибровки. ЭЖХ колонки калибровались с использованием молекулярных стандартов Пуллулана (Showa Denko K.K., Japan).

колонки, содержащие PL-Aquagel OH60 и PL-Aquagel OH40 в серии, которые находились при температуре 30°C в термостате.

Молекулярную массу пектинов определяли одновременно, путем обработки электронного сигнала полученного с детекторов при помощи программного обеспечения ASTRA 5.3.4.13 (Wyatt Technology) и Breez (Waters).

На рис. 8 и 9 приводится зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/C$ ) от концентрации раствора ( $C$ ). Для каждой зависимости  $\eta_{уд}/C$  подобраны корреляционные уравнения, описывающие эти прямые, и рассчитаны соответствующие коэффициенты корреляции ( $R^2$ ). На представленных рисунках видно, что все экспериментальные данные зависимости  $\eta_{пр}$  от  $C$  достаточно хорошо укладываются в прямолинейную зависимость, что подтверждают значения величины  $R^2$ , которые для всех изученных объектов, за исключением фракций пектинов КП, близки к единице. Снижение величины  $R^2$ , по-видимому, связано, с разбросом данных, обусловленным снижением разности времени течения раствора и растворителя в вискозиметре. Другая особенность представленных результатов заключается в том, что для пектина КП соответствующие прямые расположены относительно равномерно по отношению друг к другу, что свидетельствует о равномерном выделении фракций в зависимости от молекулярной массы. В то же время для ЯП и ЦП соответствующие прямые расположены как бы в двух областях значений вязкости - высокой и низкой. Эти результаты, скорее всего, свидетельствуют, как отмечалось выше при обсуждении данных турбодиметрического титрования, о бимодальности кривых молекулярно-массового распределения, как следствии разделения фракций не только по молекулярной массе, но и по структурным признакам ПВ.

Другим признаком разделения полимера по молекулярной массе является то, что значение характеристической вязкости исходного полимера должно совпадать со средним значением величины  $[\eta]$  по всем фракциям. Из полученных в настоящей работе данных следует, что в целом такое совпаде-

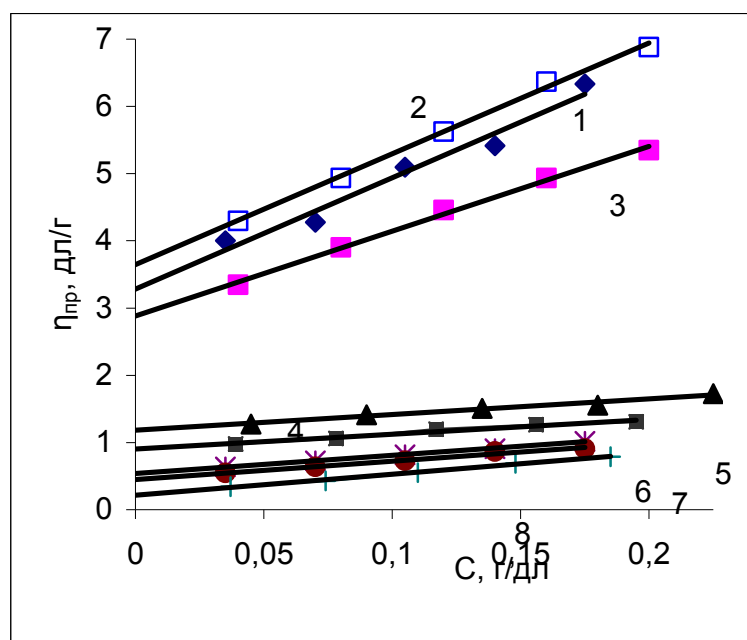


Рис. 9. Зависимость величины  $\eta_{пр}$  от  $C$  для фракций ЯП, выделенных при дробном растворении в системе вода-этанол при различном объемном содержании спирта. Обозначение линий, такое как в рис. 8.

ние не имеет места, что можно было ожидать на основании анализов вышепредставленных результатов. Действительно, как уже отмечалось, на рис. 8 и 9 прослеживается четкое разделение линии на две группы. Фактически они представляет собой по крайней мере две группы полимеров, отличающихся не только по молекулярной массе и первичной структуре полимера, но и по конформации полимерных цепей, формирующихся вследствие этих факторов. Все эти параметры вносят свой вклад в величины ха-

рактической вязкости. Если отделить высокомолекулярные фракции от низкомолекулярных, в частности проведя фракционирование в области содержания этанола в системе растворителя до 20% об., то для ЯП и пектина КП совпадение соответствующих данных достигается при ошибке опыта от 2 до 5%. Большая разница этих данных для цитрусового пектина скорее всего связана со структурной неоднородностью этого объекта при фракционировании даже в этой области соотношения растворителей.

Одним из основных условий измерения характеристической вязкости является критерий разбавленности растворов. В таблице 3. в качестве примера для ПКП представлена область концентрации, где проводилось измерение времени течения растворов в сравнении с обратным значением характеристической вязкости и параметров уравнения Хаггинса, а также параметрами

Таблица 4

Параметры уравнения Хаггинса\* и критерии разбавленности растворов пектина КП

V(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH), %	C <sub>1</sub> , г/дл	C <sub>2</sub> , г/дл	C <sub>3</sub> , г/дл	C <sub>4</sub> , г/дл	C <sub>5</sub> , г/дл	[η], дл/г	K'*[η] <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	K'	1/[η], г/дл
Исх.	0,225	0,180	0,135	0,090	0,045	1,724	2,564	0,9982	0,863	0,580
0	0,230	0,184	0,138	0,092	0,046	1,871	3,958	0,9955	1,131	0,535
10	0,240	0,192	0,144	0,096	0,047	1,672	4,943	0,9967	1,768	0,598
20	0,243	0,194	0,145	0,097	0,048	1,292	3,308	0,9883	1,981	0,774
30	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050	1,021	2,121	0,9561	2,035	0,980
40	0,250	0,200	0,150	0,100	0,050	0,846	0,669	0,9343	0,935	1,183
50	0,243	0,194	0,145	0,097	0,048	0,449	0,460	0,9491	2,284	2,229
60	0,243	0,194	0,145	0,097	0,048	0,113	0,278	0,9314	21,849	8,865

\*Уравнение Хаггинса:  $\eta_{уд}/C = [\eta] + K' * [\eta]^2 * C$

корреляционного уравнения прямой линии и коэффициентами корреляции.

Как видно из данных табл. 4, во всех случаях зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/C$ ) от концентрации раствора (C) достаточно хорошо укладывается в прямую линию при коэффициенте корреляции (R<sup>2</sup>) близкой к единице. Данный коэффициент снижается до 0,93 в области низкого значения характеристической вязкости ([η]). Из данных, представленных в таблице, видно, что во всей области концентрации величина  $1/[\eta] \gg C$ , что свидетельствует о разбавленности раствора во всей области измерения времени течения соответствующих жидкостей. Аналогичные данные были получены и для ЯП, и ЦП. Другим критерием растворения полимера является взаимодействие макромолекул в данном растворителе. Как видно из табл. 4, а также из результатов, полученных для других исследованных пектинов (ЯП и ЦП), константа Хаггинса во всех случаях  $K' \gg 0,5$ , что говорит о «плохом» качестве растворителя (1% раствор NaCl), т.е. о взаимодействии ПВ с растворителем, несмотря на отмеченный выше критерий раздробленности их до уровня отдельных макромолекул.

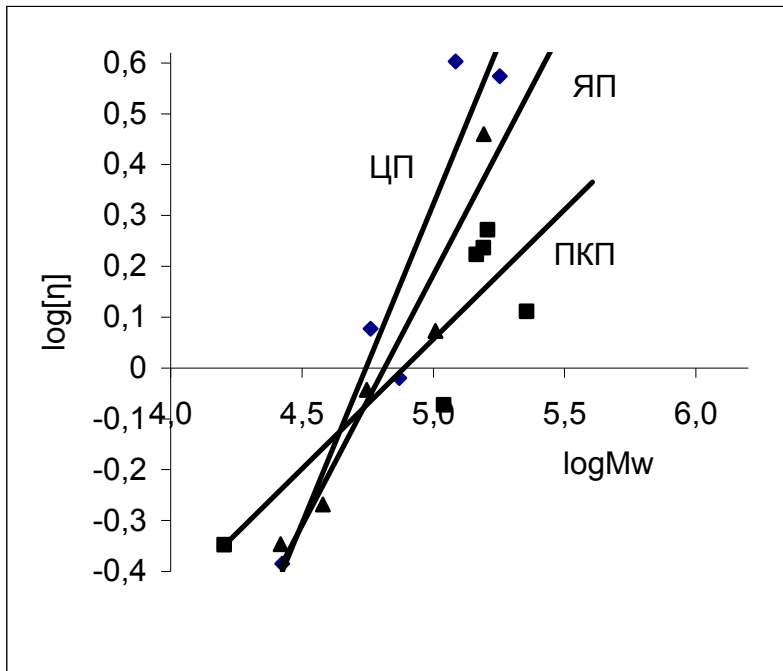


Рис. 10. Зависимость  $Lg[\eta]$  от  $LgM$  для различных пектинов.

Согласно представлению о характеристической вязкости величина  $[\eta]$  для раствора полимера в любом растворителе связана с ММ согласно уравнению Марка-Куна-Хаувинка в виде  $[\eta]=KM^{\alpha}$ . На основании измерения величины  $[\eta]$  и ММ для различных фракций ПВ, по уравнению  $Lg[\eta] = LgK + \alpha LgM$ , были рассчитаны величины  $K$  и  $\alpha$  (Рис. 10).

Таблица 5

Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинга для различных пектинов\*

Пектины	$[\eta]$ , дл/г	$Mw \cdot 10^{-3}$ , дал	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$R^2$
КП	1,72	155,10	32,10	0,51	0,7773
ЯП	3,29	159,00	0,18	0,99	0,9380
ЦП	3,75	179,20	0,01	1,25	0,9011

\*Растворитель для измерения вязкости 1% NaCl при 25°C.

Эти параметры, наряду со значением коэффициента корреляции, и величины  $[\eta]$  и ММ для исходных пектинов, приведены в табл. 5. Несмотря на некоторую разбросанность экспериментальных точек, зависимость  $Lg[\eta]$  от  $LgM$  укладывается в прямолинейную зависимость, описываемую уравнениями прямой линии при коэффициенте корреляции ( $R^2$ ) больше 0,9 только в двух последних случаях. Если принимать во внимание результаты вышепредставленных структурных исследований, то в данном эксперименте соотношения моносахаридных остатков для различных фракций одного и того же ПВ не совпадают между собой, т.е. они представляют фактически разные вещества, отличающиеся не только ММ, но и первичной структурой основных цепей полимера. Эти противоречия в определенной степени снимаются, если принимать во внимание не только процентное содержание звеньев галактуроновой кислоты и её степень этерификации, но и их мольное соотношение. В табл. 6 в качестве примера приводится соотношение свободных (N(СГК)) и этирфицированных (N(ЭГК)) остатков ГК во фракциях ЦП, выделенных при различных соотношениях этилового спирта и воды. Из табл. 6 видно, что, несмотря на резкое снижение остатков ГК во фракциях ЦП, вели-

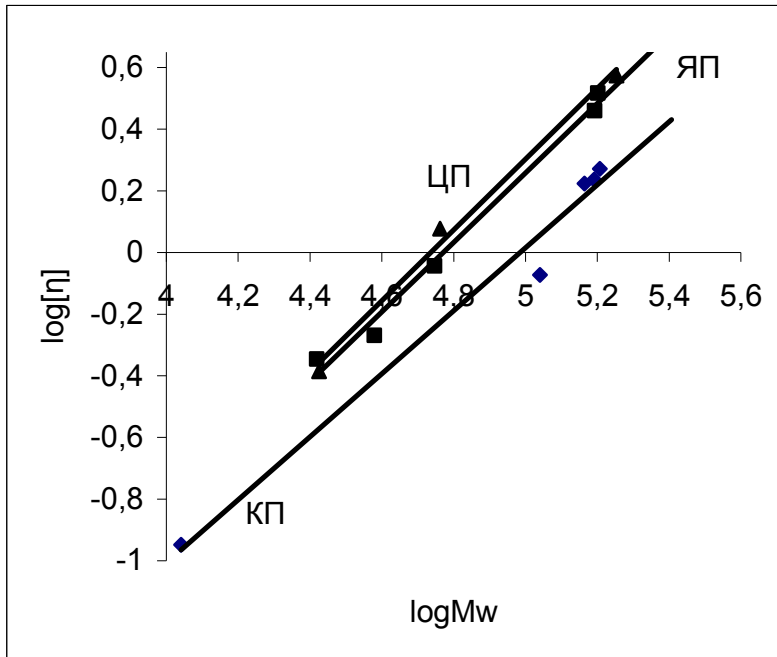


Рисунок 11. Зависимость  $Lg[\eta]$  от  $LgM$  для различных пектинов во фракциях с близкими значениями  $N(\text{СГК})$ .

величинам  $N(\text{СГК})$ , то корреляция между  $Lg[\eta]$  и  $LgM$  достаточно хорошая (Рис. 11). Как видно из табл. 6 величина  $R^2$  для всех изученных пектинов близка к единице.

чины  $N(\text{СГК})$ , кроме первой и последней точек, близки между собой. Аналогичная ситуация наблюдается и для величин  $N(\text{ЭГК})$ . Исходя из этого, можно считать те фракции ПВ близкими по структуре, которые совпадают между собой по всему набору моносахаридных остатков, и те которые близки по величине  $N(\text{СГК})$ . Действительно, если из наборов экспериментальных точек выбрать те, которые достаточно близки между собой по

Таблица 6  
Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинга и средние значения СКГ в ПВ

ПВ	$N(\text{СГК})_{\text{ср.}}$	$K \cdot 10^{-6}$	$\alpha$	$R^2$
КП	$40,87 \pm 1,70$	8,06	1,022	0,9800
ЯП	$42,43 \pm 2,37$	4,21	1,127	0,9896
ЦП	$54,22 \pm 3,15$	3,68	1,147	0,9926

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что формирование молекулярной структуры и, прежде всего, конформация макромолекул ПВ, по-видимому, обуславливается наличием остатков ГК и имеющихся в них свободных (неэтерифицированных) ионогенных карбоксильных групп. Именно наличие этих групп передает макромолекулам ПВ достаточную жесткость, т.е. соответствующие клубки становятся протекаемыми для растворителя. Об этом свидетельствует величина  $\alpha$  в уравнение Марка-Куна-Хаувинга, которая для всех изученных объектов укладывается в области 1-1,5 (табл. 4). Из рис. 6, также видно, что прямые зависимости величин  $Lg[\eta]$  и  $LgM$  являются параллельными и с возрастанием средней величины СКГ (табл. 5) располагаются при более высоких значениях оси ординат и одинаковых значениях ММ. Это также свидетельствует об исключительной роли полиэлектролитного эффекта, который не подавляется даже при измерении характеристической вязкости в солевом растворе.

Таким образом, несмотря на сложность получения однородной фракции различной ММ, изучение молекулярных и конформационных характеристик ПВ становится возможным, если принимать во внимание наличие кислотной группы в составе моносахаридных остатков полимерной цепи и возможность сохранения постоянного значения этого параметра при изменении молекулярной массы. Используя такой подход для различных пектинов, получены экспериментальные уравнения Марка-Куна-Хауvinга и сделан вывод о жесткоцепном строении макромолекул для изученных пектинов корзинки подсолнечника, яблок и цитрусовых.

### **Выводы**

1. Изучен фракционный состав пектиновых веществ, выделенных из растворов гидролизатов различных источников растительного сырья, что позволило разработать новую технологию получения высококачественного целевого продукта, обогащенного остатками галактуроновой кислоты и степени её этерификации, с целью его применения в качестве природного биологически активного полимера и носителя лекарственных средств.
2. Методом турбидиметрического титрования изучены диаграммы осаждения пектиновых веществ яблока, апельсина и корзинки подсолнечника в водно-спиртовой среде. Установлено, что при прочих равных условиях титрования, мутность растворов ЯП и ЦП, особенно в области основного максимума до 5 раз, превышает мутность раствора пектина КП, а дифференциальные кривые не являются симметричными или является бимодальными в случае пектинов (КП и ЦП), что свидетельствует о неоднородности пектиновых веществ не только по молекулярной массе, но и по составу.
3. Изучена растворимость фракций пектинов яблока, апельсина и корзинки подсолнечника при последовательных дробных экстракциях в системе вода-этанол с различным соотношением. Обнаружено, что растворимость ПВ, полученных из различных источников растительного сырья, примерно одинаковая и имеет определенную закономерность: резко снижается при увеличении объемной доли спирта в области до 20%, причем для фракций ПВ, выделенных при высокой доле этанола в растворителе, как содержание звеньев ГК, так и степень их этерификации уменьшается, а содержание нейтральных сахаров резко возрастает. Полученная закономерность способствует, наряду с управлением параметрами реакции гидролиза в процессе, разработке технологии получения высококачественных пектинов, эффективному разделению кислых и нейтральных полисахаридов.
4. Проведено измерение характеристической вязкости растворов пектиновых веществ. Установлена область концентрации, удовлетворяющая критерии разбавленности раствора ( $1/[\eta] \gg C$ ) во всей области измерения времени течения соответствующих жидкостей, критерии взаимодействия макромолекул в данном растворителе, рассчитана константа

Хаггинса ( $K' \gg 0,5$ ), свидетельствующая о «плохом» качестве растворителя (1% раствор NaCl), несмотря на критерии раздробленности их до уровня отдельных макромолекул.

5. Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) определены молекулярные массы (ММ) фракций пектинов, полученных из различных источников растительного сырья. Величина ММ наряду со значениями  $[\eta]$  использована для составления уравнения Марка-Куна-Хаувинка в виде  $[\eta] = KM\alpha$ . Показано, что зависимость  $Lg[\eta]$  от  $LgM$  описывается уравнениями прямой линии при коэффициенте корреляции ( $R^2$ ) больше 0,9 не во всех случаях, что связано со структурной неоднородностью выделенных фракций.
6. При составлении уравнений Марка-Куна-Хаувинга разработан новый подход, заключающийся в использовании параметров в виде соотношения свободных (N(СГК)) и этерифицированных (N(ЭГК)) остатков ГК во фракциях ПВ. Установлено, что если величины N(СГК) для различных фракций ПВ близки между собой, то корреляция между  $Lg[\eta]$  и  $LgM$  достаточно хорошая, и величина  $R^2$  для всех изученных пектинов близка к единице. Величина  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинга для всех изученных объектов укладывается в области 1-1,5, свидетельствует об исключительной роли полиэлектролитного эффекта, который не подавляется даже при измерении характеристической вязкости в солевом растворе.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Горшкова Р.М., Авлоев Х.Х., Ёрова Б.С., Рахматов Б.С. Влияние предварительной обработки корзинок подсолнечника на выход фракции протопектина //Сборник материалов Международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». Душанбе -25-27 октября 2006г. с.143-144.
2. Рахматов Б.С, Авлоев Х.Х., Халиков Д.Х. Фракционный состав подсолнечного пектина. //Сборник тезисов докладов Международной конференции «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение». Ташкент-8-9 октября 2008 г.с. 75-78.
3. Авлоев Х.Х., Рахматов Б.Г., Халиков Д.Х. Горшкова Р.М. Изучение молекулярной неоднородности подсолнечного пектина. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Нынешняя ситуация, проблема, перспектива защиты и рациональное пользование природных ресурсов Таджикистана». Душанбе 26 апреля 2008г.с. 90-91
4. Рахматов Б.С, Авлоев Х.Х., Халиков Д.Х. Фракционирование пектинов из корзинки подсолнечника, яблок и апельсина методом дробного растворения. // Материалы VI Нумановских чтений. Душанбе, 29-30 мая 2009г.с. 1 19-121.

5. Рахматов Б. С., Авлоев Х.Х., Халиков Д.Х. Структурная неоднородность пектиновых веществ // Доклады Академии наук РТ. 2010. – Т.53. -№3. –С.206-210.
6. Рахматов Б. С., Авлоев Х.Х., Мухидинов З.К., Халиков Д.Х. /Молекулярная и структурная полидисперсность пектиновых веществ // Доклады Академии наук РТ. 2010. –Т.53. -№4. –С.294-297.
7. Халиков Д.Х., Рахматов Б.С., Авлоев Х.Х., Мухидинов З.К. Молекулярные и конформационные характеристики пектиновых веществ // Доклады Академии наук РТ. 2010. –Т.53. -№2. –С.126-130.
8. Халиков Д.Х., Рахматов Б.С., Авлоев Х.Х. Влияние моносахаридного состава на растворимость фракций пектиновых веществ // Доклады Академии наук РТ. 2010. –Т.53. -№5. –С382-389.
9. Халиков Д.Х., Авлоев Х.Х., Мухидинов З.К., Норова М.Т., Рахматов Б.С., Насриддинов А.С. Гидродинамические свойства пектиновых веществ при различных температурах // Доклады Академии наук РТ. 2010. –Т.53. -№6. –С.467-471.

Разрешено к печати 13.10.2010. Подписано в печать

14.09.2010. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ.л 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 121

---

Отпечатано в типографии ООО «Эр-граф».

734036, г. Душанбе, ул. Р.Набиева 218.