

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

Институт химии им. В.И. Никитина

На правах рукописи

ГОРШКОВА Раиса Михайловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАСПАДА
ПРОТОПЕКТИНА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
Халиков Джурабой Халикович

Душанбе - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ	
ОСНОВНОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	
(Литературный обзор)	
1.1. Общие сведения о пектиновых полисахаридах	15
1.2. Основные свойства пектиновых полисахаридов.....	22
1.3. Подготовка растительного сырья.....	28
1.4. Способы получения пектиновых полисахаридов.....	30
1.5. Особенности получения пектиновых полисахаридов подсолнечника	48
1.6. Концентрирование и очистка пектинового раствора-гидролизата	55
1.7. Определение основного направления исследований.....	57
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ	
ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1. Сбор и подготовка исходного сырья	61
2.2. Предварительная обработка растительного сырья.....	61
2.3. Методы гидролиз-экстракции растительного сырья.....	62
2.4. Метод концентрирования и очистки пектинового гидролизата	64
2.5. Определение содержания кальция в растительном сырье и пектиновых полисахаридах.....	64
2.6. Определение галактуроновой кислоты и степени её этерификации	66
2.7. Определение молекулярной массы пектиновых полисахаридов	68
2.8. Определение моносахаридного состава пектиновых	

полисахаридов.....	68
2.9. Определение вязкости разбавленных растворов пектиновых полисахаридов.....	70
2.10. Определение степени набухания, растворимости и зольности пектиновых полисахаридов.....	70
2.11. Определение сорбционной активности пектиновых полисахаридов.....	72
Глава 3 ГИДРОЛИЗ-ЭКСТРАКЦИЯ ПРОТОПЕКТИНА РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ.....	75
3.1. Влияние вида сырьевого источника и способа получения на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов.....	77
3.2. Гидролиз-экстракция растительного сырья в статическом режиме.....	95
3.3. Гидролиз-экстракция растительного сырья в динамическом режиме.....	110
3.4. Распад протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления.....	151
3.5. Предварительная обработка растительного сырья.....	175
3.6. Диа-ультрафильтрационное концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов.....	197
Глава 4 КИНЕТИКА РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	204
4.1. Кинетика распада протопектина в статическом режиме.....	204
4.2. Кинетика распада протопектина в динамическом режиме.....	226
4.3. Кинетика распада протопектина под воздействием высокой температуры и давления.....	241
4.4. Математическое моделирование процесса получения	

пектиновых полисахаридов.....	247
Глава 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ.....	254
5.1. Алкопротекторное действие олигосахаридов.....	254
5.2. Металлосвязывающая активность пектиновых полисахаридов.....	259
5.3. Сравнительное изучение сорбционной активности пектиновых полисахаридов различного происхождения по отношению к билирубину.....	272
5.4. Экономическая эффективность производства пектина из вторичных ресурсов пищевой промышленности.....	282
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	295
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	298
ЛИТЕРАТУРА.....	300
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	342

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений, вошедших в Стратегию Республики Таджикистан в области науки и техники на период 2005-2015гг., является разработка технологии получения пектина из продовольственных промышленных отходов. Решение данного вопроса направлено на развитие экономики и обеспечение продовольственной безопасности страны.

Пектиновые полисахариды – продукты распада протопектина (ПП) растительного сырья обладают высокими протекторными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжёлым металлам и могут быть использованы в качестве пищевой добавки для лечебного и лечебно-профилактического питания населения, проживающего в зонах экологического неблагополучия. Несмотря на имеющуюся достаточную сырьевую базу, задача промышленного получения пектина из отходов отечественной пищевой промышленности далека от практического решения. Это объясняется сложностью производственного процесса и несовершенством существующих технологий, особенно на стадии гидролиз-экстракции, требующих индивидуального подхода к переработке различного вида сырья. В связи с этим, необходимо комплексное исследование процесса распада протопектина широкого спектра сырьевых источников под воздействием параметров различных методов и разработка инновационных научно-обоснованных технологий производства пектиновых полисахаридов с высоким выходом, оптимальными параметрами и комплексом эксплуатационных свойств, направленных на укрепление здоровья человека.

Актуальность выполненных исследований подтверждена включением их в государственные Программы: Стратегию Республики Таджикистан в области науки и техники на период 2005-2015гг.; Программу внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на период 2010-2015 гг.; Постановление мэра города Душанбе №674-6 от 24 декабря 2010 года для внедрения научно-технических дос-

тижений в промышленное производство города Душанбе на период 2011-2015гг.

Работа проводилась в соответствии с планами НИР Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан «Поиск и создание новых полимерных материалов и биологически активных веществ на базе продуктов синтетического и растительного сырья» (ГР №0106ТД414) 2006-2010гг. и «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР №0102ТД926) 2011-2015гг.

Степень разработанности темы. Огромный вклад в изучение строения и свойств пектиновых полисахаридов внесли своими фундаментальными исследованиями Л.Б. Сосновский, Г.Б. Аймухамедова, З.Д. Ашубаева, М.П. Филиппов, Ю.С. Оводов, Н.П. Шелухина, Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, О.Г. Архипова, В.Г. Моисеева, Г.М. Зайко, В.Н. Голубев, Н.К. Кочетков, И.А. Ильина, С.Ш. Рашидова, Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов и многие другие. Но до настоящего времени, проблема получения пектина с регулируемой структурой и свойствами не решена окончательно.

Анализ состояния и тенденции развития технологий получения пектина свидетельствует о том, что в настоящее время ключевыми задачами производственного процесса являются его безопасность и экологическая чистота, а также высокое качество и прогнозируемость свойств целевых продуктов. В связи с этим, разработка эффективных методов выделения пектиновых полисахаридов, основанных на сохранении их нативной структуры, является перспективным и актуальным научным направлением в развитии технологии, отвечающей современным требованиям.

Цель и задачи исследования. Основной целью работы является исследование процесса распада протопектина широкого спектра растительного сырья и разработка эффективных способов выделения отдельных фракций: водонабухающих компонентов – микрогеля (МГ) и водорастворимых – пектиновых веществ (ПВ) с комплексом физико-химических и эксплуатационных свойств.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи:

1. Фракционирование, оценка выхода и изучение моносахаридного состава и функциональных групп макромолекул водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных продуктов распада протопектина растительного сырья в зависимости от рН-среды, температуры, давления и воздействия предварительной обработки при помощи кислот и солей.

2. Изучение кинетики формирования отдельных компонентов в продуктах распада ПП, оценка типа и порядка реакции, кинетических констант и энергии активации при проведении процесса гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режиме, под воздействием высокой температуры и давления.

3. Математическое моделирование процесса распада протопектина.

4. Выявление токсинсвязывающих свойств пектиновых полисахаридов различного происхождения, определение количественных параметров сорбции тяжёлых металлов и билирубина.

5. Оценка на модели свинцовой нагрузки у лабораторных животных влияния продуктов распада ПП на депонирование тяжелых металлов.

6. Исследование гепатопротекторного и алкопротекторного эффекта пектиновых полисахаридов на лабораторных животных в условиях *in vivo*.

7. Сравнительная оценка эффективности разработанных методов гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья, разработка технологических схем и рекомендаций по практическому применению полученных целевых продуктов.

Научная новизна проведенного исследования заключается в разработке теоретических основ и технологических аспектов получения продуктов распада протопектина с оптимальными физико-химическими параметрами и свойствами из различных видов растительного сырья под воздействием факторов высокотемпературного процесса гидролиз-экстракции под давлением, а также в статическом и динамическом режиме, и выражается в следующем:

1. Исследован распад протопектина растительного сырья в режимах статики, в потоке гидролизующего раствора, под воздействием высокой температуры и давления. Установлено, что механизм распада ПП идентичен и действие кислотного катализатора при гидролиз-экстракции представляет собой комбинацию ряда параллельно и последовательно протекающих процессов, включающих каталитические реакции и извлечение ионов кальция из сетчатого полимера, с образованием водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных полисахаридов.

2. Доказано, что предварительное извлечение ионов кальция из растительного сырья приводит к снижению содержания сетчатых полимеров с образованием водорастворимых линейных полимеров, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты (ГК).

3. На основе установленной кинетики последовательной реакции в статическом, динамическом режимах, а также под воздействием высокой температуры и давления, рассчитаны соответствующие значения кажущихся констант распада связей, образованных остатками кислых и нейтральных моносахаридов в протопектине (k_1) и микрогеле (k_2). Корректность данного подхода подтверждается достаточно высоким совпадением экспериментальных данных с результатами расчёта кинетических параметров последовательной реакции ПП-МГ-ПВ.

4. 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 кажущуюся энергию активации ($E(k)$, $E(k_1)$ и $E(k_2)$) соответствующих реакций в потоке гидролизующего раствора. Выявленное постоянство значения $E(k_1)$ при объёме выхода фракций до 200 мл ($102,97 \pm 0,74$ кДж/моль), с последующим резким снижением и стабилизацией при $11,02 \pm 1,43$ кДж/моль, свидетельствует о завершении реакции распада протопектина в начальной области и последующем фракционировании продуктов распада ПП по механизму гель-хроматографирования.

5. Дана сравнительная оценка сорбционных свойств и гепатопротекторной активности пектиновых полисахаридов, полученных разработанными методами.

6. Разработана полнофакторная математическая модель распада протопектина растительного сырья, на её основе впервые создано программное обеспечение РЕКТИ.ехе, позволяющее прогнозировать значение выходных параметров (выхода целевых продуктов, содержания галактуроновой кислоты и степени этерификации) в зависимости от входных (температура процесса, рН гидролизующего агента, продолжительность процесса гидролиз-экстракции, вид сырья и т.д.).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в создании научно-обоснованных новых энерго- и ресурсосберегающих технологий получения пектиновых полисахаридов в динамическом режиме, а также под воздействием высокой температуры и давления, приводящих к значительному сокращению энергозатрат, продолжительности процесса с одновременным получением фракций с высоким содержанием галактуроновой кислоты, оптимальными физико-химическими параметрами и приемлемыми эксплуатационными свойствами:

1. Разработаны и запатентованы:

- принципиально новый способ получения пектина, включающий предварительную обработку растительного сырья солями натрия и хелатными агентами, гидролиз-экстракцию в статическом и динамическом режимах, приводящий к сокращению продолжительности контакта проэкстрагированных пектиновых макромолекул с раствором-гидролизатом, исключающий необходимость использования концентрированных кислот, а также увеличивающий выход и улучшающий качество целевых продуктов (Малый Патент Республики Таджикистан ТЖ 290);

- способ получения пектина из растительного сырья, включающий непрерывные стадии предварительной обработки, кислотного гидролиза и одновременного фракционирования, позволяющий получить продукты с высоким выходом и оптимальными параметрами, селективно разделенные по

содержанию галактуроновой кислоты и молекулярной массе (Патент Украины №70046).

2. Впервые исследован процесс распада протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления и разработан эффективный способ получения пектиновых полисахаридов, позволяющий сократить продолжительность процесса гидролиз-экстракции с 60-120 минут до 3-5 минут, смягчить значение рН гидролизующего агента до 2,0, вдвое увеличить выход растворимых пектиновых веществ и оптимизировать содержание галактуроновой кислоты и молекулярную массу.

3. Разработанные технологии производства пектиновых полисахаридов апробированы на предприятиях Республики Таджикистан: АООТ «Курган-Тюбинский пищекомбинат и ПАПО «Шахринав» и рекомендованы к внедрению.

4. Обоснована и подтверждена биологическими испытаниями перспективность разработки лекарственных средств, предназначенных для применения в качестве энтеросорбентов, на основе продуктов распада ПП, полученных по разработанным технологиям.

Материалы исследований используются в учебном процессе Естественнонаучного факультета Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в г.Душанбе при подготовке бакалавров по направлению 04.03.02 – «Химия, физика и механика материалов», а также при выполнении НИР «Химия ВМС и полимерные наноматериалы».

Методология и методы исследования. Объектами исследований являлись: яблочные (ЯВ), персиковые (Пр), абрикосовые (Абв), айвовые (Ай), апельсиновые (АВ), тыквенные выжимки (Ткв), кожура цитрусовых: апельсинов (АК), мандаринов (Мк), лимонов (ЛК), свекловичный жом (Св), стебли и листья ревеня (Рв) и корзинки подсолнечника (КП).

В процессе исследований применялись методы кондуктометрического, вискозиметрического, спектрофотометрического, комплексометрического анализа, ГЖХ, ВЭЖХ и др. методы системного, регрессионного, корреля-

ционного и дифференциального анализа; а также методы математического моделирования.

Теоретической и методологической основой исследования являлись работы современных отечественных и зарубежных учёных в области химии и технологии пектиновых полисахаридов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования каталитического распада протопектина растительного сырья в статическом режиме, в потоке гидролизующего раствора, в области высокой температуры и давления.

2. Закономерности формирования состава продуктов распада протопектина в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции, рН, ионной силы, температуры, давления и скорости потока элюанта.

3. Совмещение процесса гидролиз-экстракции протопектина с фракционированием продуктов распада, позволяющее выделять целевые продукты, разделённые по содержанию галактуроновой кислоты и молекулярной массе.

4. Механизм извлечения ионов кальция из растительного сырья и протопектина, приводящего к возрастанию выходов целевых продуктов с высоким содержанием звеньев ГК и оптимизации физико-химических параметров.

5. Обоснование применения высокой температуры и давления для сокращения продолжительности процесса и получения пектиновых полисахаридов с высоким выходом.

6. Результаты кинетических исследований процесса распада протопектина растительного сырья в статическом, динамическом режимах и под воздействием высокой температуры и давления, расчёт кинетических констант скоростей химической реакции и энергии активации, заключение о механизме соответствующих процессов.

7. Прогнозирование процесса производства пектина путём математического моделирования на основе разработанного пакета программного обеспечения «PEKTINI.exe».

8. Механизм связывания билирубина и ионов тяжелых металлов пектиновыми полисахаридами, полученными по разработанным методикам в условиях *in vitro* и *in vivo*, доказывающие перспективность эффективного практического применения продуктов распада протопектина в качестве натуральных энтеросорбентов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 статей в рецензируемых научных журналах, 70 статей в материалах конференций, симпозиумов и семинаров и 4 патента.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов подтверждается достаточной повторностью и воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных приборов и оборудования с привлечением современных широко апробированных физико-химических методов исследования, методов системного анализа и математического моделирования.

Основные положения диссертационной работы были представлены: на Международной конференции «Современная химическая наука и прикладные аспекты» (г.Душанбе, 2006г.); Международной научно-практической конференции (НПК) «Достижения химической науки и проблемы её преподавания» (г.Душанбе, 2007г.); 4-ой Санкт-Петербургской Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», (г.Санкт-Петербург, 2008г.); Республиканской НПК «Нынешняя ситуация, проблема, перспектива защиты и рациональное пользование природных ресурсов Таджикистана» (г.Душанбе, 2008г.); Республиканской НПК «Инновация - эффективный фактор связи науки с производством» (г.Душанбе, 2008г.); Международной конференции «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение» (г. Ташкент, 2008г.); VI Нумановских чтениях (г.Душанбе, 2009г.); 5-ой Санкт-Петербургской Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (г.Санкт-Петербург, 2009г.); второй Республиканской конференции «Здоровое питание – здоровая нация», с международным участием (г.Душанбе, 2009г.); Symposium «Renewable Bio-

energy and Biomass» (Boston, MA, USA, 2009); IV Международной НПК «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (г.Душанбе, 2010г.); Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (г.Москва, 2010г.); 2-nd International Symposium on Edible Plant Resources and the Bioactive Ingredients (Urumqi, China, 2010); Научно-образовательном конгрессе «Наука будущего» (г.Алматы, 2010г.); Республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (г.Душанбе, 2010г.); Международной НПК «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» (г.Душанбе, 2010г.); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», (г.Душанбе, 2011г.); VII Mezinárodní vědecko-praktická konference «Vědecký pokrok na přelomu tisíciletí – 2011» (Praha, 2011); 14-th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes MMC-14 (Department of Helsinki, Finland, 2011); Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г.Москва, 2011); V-й Международной НПК «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в Высших учебных заведениях стран СНГ» (г.Душанбе, 2011); Международной конференции «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (г.Ташкент, Республика Узбекистан, 2011); VI Международной НПК «Современные информационные технологии и ИТ-образование» (г.Москва, 2011); International scientific-practical conference «Problems of sustainable development of food production in Central Asia» (г.Худжанд, 2012); Второй Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (г.Москва, 2012); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (г.Звенигород, 2012); Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (г.Душанбе, 2013г.); 15th IUPAC International Symposium Macro Molecular Complexes (Greenville, USA, 2013); Международной НПК «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г.Ташкент, Республика Узбекистан, 2013г.); 10-х Нуманов-

ских чтениях «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» (г.Душанбе, 2013г.); Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014» (г.Москва, 2014г.); Третьей Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва, 2014г.); Республиканской НПК «Роль молодежи в решении важнейших проблем в процессе глобализации» (г.Душанбе, 2014г.); Международной НПК, посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (г.Душанбе, 2015г.); Международной научной конференции «Перспективные направления развития химии и химической технологии» (г.Алматы, Республика Казахстан, 2015г.), XII Нумановских чтениях «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (г.Душанбе, 2015г.).

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 370 страниц, состоит из введения и 5 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводов и приложения, включающего патенты, акты внедрения результатов диссертационной работы в производство и в учебный процесс и акты фармакологических испытаний пектиновых полисахаридов. Иллюстрирована 159 рисунками, 118 таблицами. Список использованной литературы включает 383 наименования.

Глава 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ (Литературный обзор)

1.1. Общие сведения о пектиновых полисахаридах

Пектиновые вещества относятся к группе кислых растительных полисахаридов – гликаногалактурананов. Они локализованы в оболочке клеточной стенки высших цветковых растений в виде протопектина – нерастворимого полисахаридного комплекса, образующего вместе с целлюлозой и гемицеллюлозами каркас клеточной стенки. При гидролиз-экстракции, под воздействием растворов кислот или иного гидролизующего агента, протопектин (ПП) распадается на растворимые и нерастворимые пектиновые полисахариды, которые, затем, диффундируют из растительной клетки [1, 2]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию процесса распада протопектина, до настоящего времени его структура остается малоизученной.

Пектиновые полисахариды имеют большое значение для жизнедеятельности растений. Наряду с другими компонентами растительной клетки, они регулируют водно-солевой обмен, обеспечивают тургор, растяжимость и прочность клеточных стенок, обеспечивают переносимость заморозков и засух. Благодаря присущей им геле- и комплексообразующей способности, пектиновые полисахариды являются ценными «пищевыми волокнами» и обладают широким спектром биологической активности [3-7].

Количество пектиновых полисахаридов, их структура и свойства зависят от вида сырьевого источника, от места и условий произрастания, сорта и степени зрелости растения, а также способа их выделения [8-13]. Основным компонентом пектинов является полигалактурановая кислота, состоящая, в

основном, из звеньев α -D-галактуроновой кислоты в пиранозной форме, соединенных связями 1 \rightarrow 4 (рис. 1) [14-17].

До середины двадцатого века считалось, что пектиновые полисахариды представляют собой полигалактуронаны. В 50-е годы в их составе была обнаружена L-рамноза, соединенная с соседними мономерными звеньями 1-2 связями. Было доказано, что обнаруженный моносахарид служит узлом разветвления пектиновых макромолекул. В настоящее время известно, что в состав пектиновых полисахаридов различного происхождения входят остатки пятнадцати сахаров [18] (рис. 2).

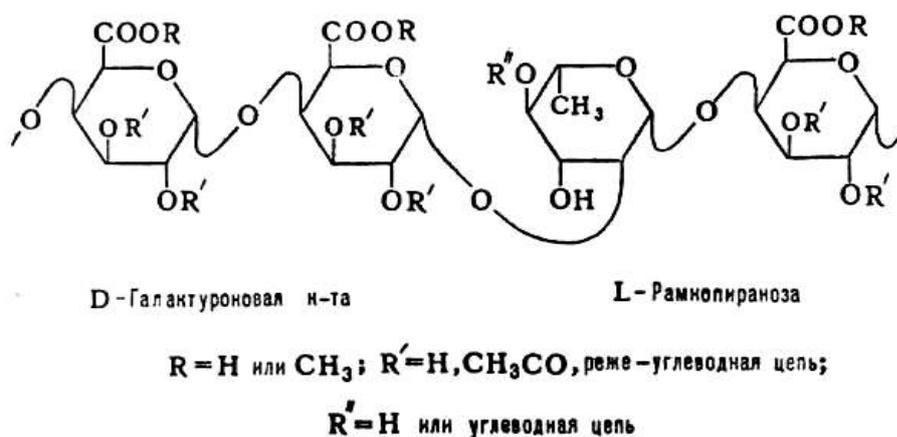


Рисунок 1 - Химическая структура пектина.

Различают следующие классы пектиновых полисахаридов [3, 19]: 1) гомогалактуронаны; 2) рамногалактуронан I; 3) рамногалактуронан II; 4) апиогалактуронаны; 5) ксилогалактуронаны; 6) кислые арабино-3,6-галактаны.

Линейные галактуронаны содержатся в подсолнечнике, моркови, лимонах, яблоках, капусте, сахарной свекле, еловой хвое, семенах рапса, люцерны [3, 20, 21]. В точках разветвления макромолекулы данных пектиновых полисахаридов часто присутствует рамноза. Пектиновые полисахариды в нативном состоянии метилированы по карбоксильным группам в той или иной

степени. При этом происхождение сырья является лимитирующим фактором, определяющим степень метилирования [18, 22-24].

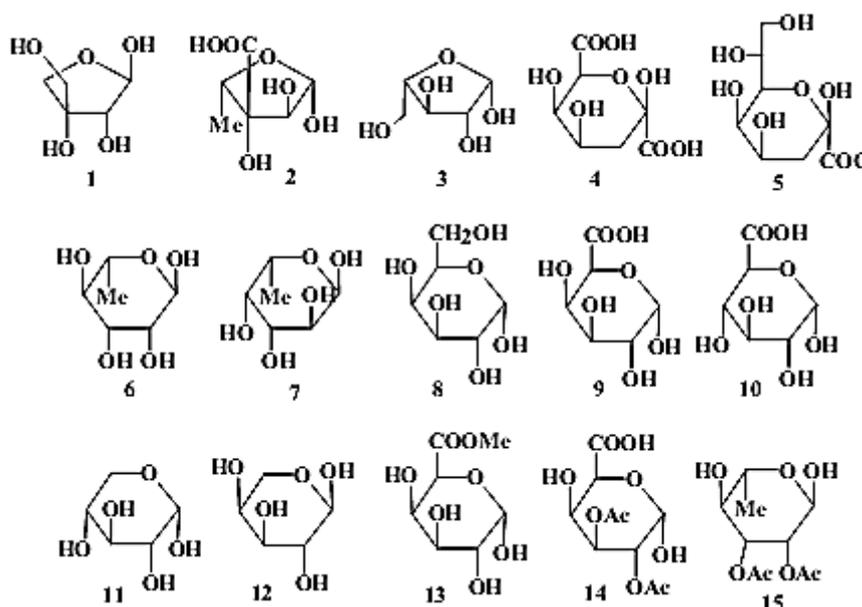


Рисунок 2 - Мономерные компоненты пектиновых полисахаридов:

1. α -D - апиофураноза (α -D-Api f);
2. Фуранозная форма β -L - ацеровой кислоты (β -L-Ace A f);
3. β -L - арабинофураноза (β -L-Ara f);
4. β -D - 3-дезоксид - D - ликсегептулозаровая кислота (пиранозная форма, β -D-Dha p);
5. Пиранозная форма 2 - кето - 3 - дезокси - D - маннооктоновой кислоты (Kdor);
6. α -L - рамнопираноза (α -L-Rha p);
7. α -L - фукопираноза (α -L-Fuc p);
8. α -D - галактопираноза (α -D-Gal p);
9. α -D - галактопиранозилуриновая кислота (α -D-GalAp);
10. α -D - глюкопиранозилуриновая кислота (α -D-GlupA);
11. α -D - ксилопираноза (α -D-Xyl p);
12. α -L - арабинопираноза (α -L-Arap);
13. метил - α -D - галактопиранозилуронат (α -D-GalA-OMep);
14. 2,3 - ди - O - ацетил - α -D - галактопиранозилуриновая кислота (α -D-GalA-2,3-OAc);
15. 2,3 - ди - O - ацетил - α -L - рамнопираноза (α -L-Rha-2,3-OAc).

Остатки D-галактуроновой кислоты могут быть также ацетилированы по гидроксилам во 2-м и 3-м положении (рис. 3) [22, 25-27].

Рамногалактуронан I (РГ-I) выполняет структурную функцию и присутствует в первичной оболочке клеточной стенки всех цветковых растений,

кроме злаков (Poaceae). Строение РГ-I не зависит от природы сырья, структура образцов рамногалактуронана I, полученных из разных растений, практически идентична [26]. Структура молекулы РГ-I сильно разветвлена (рис. 4). Каждый второй остаток рамнозы в рамногалактуронане I содержит разветвленную или линейную олигосахаридную цепочку (от 1 до 15 звеньев), состоящую из остатков L-арабинозы и D-галактозы [28-31]. Кор (основная цепь) молекулы рамногалактуронана I состоит из звеньев α -D-галактопиранозилуруновой кислоты и α -L-рамнопиранозы, связанных между собой 1-2 гликозидными связями (рис. 4) [20, 26, 34, 35]. В некоторых растениях в окончании цепи рамногалактуронана I содержатся остатки ксилозы [32, 33].

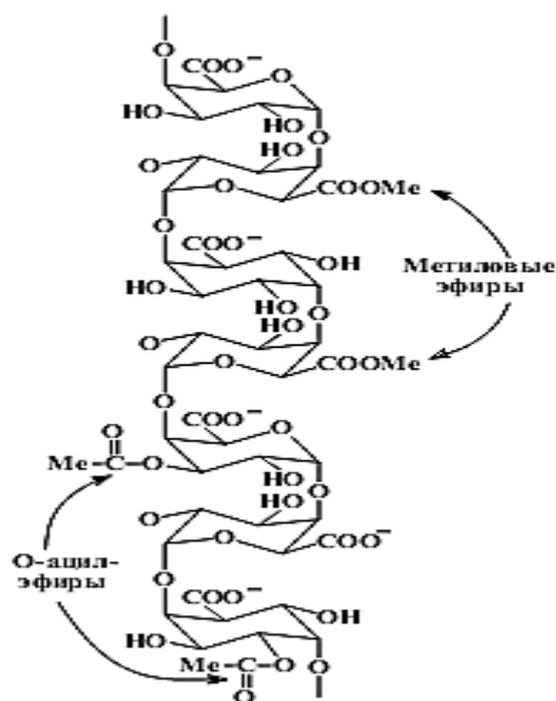


Рисунок 3 - Положение сложноэфирных групп в пектиновой макромолекуле.

Рамногалактуронан II (РГ-II) – сложнейшая по строению пектиновая макромолекула, в состав которой входит более сорока моносахаридов (рис. 5) [18, 26, 36]. Кор рамногалактуронана-II представляет собой 1-4- α -

галактопиранозилуранан. В состав боковых цепей РГ-II входят: D-галактуроновая кислота, D-галактоза, L-рамноза, D-ксилоза, L-арабиноза, L-фруктоза, D-глюкоза, D-глюкуроновая кислота и D-манноза. В небольших количествах в рамногалактуронане II содержатся сахара с разветвлённой углеродной цепью (D-апиоза), высшие сахара с числом атомов углерода больше шести (ацеровая кислота или 3-С-карбоксит-5-дезоксит-L-ксилофураноза, 2-кетот-3-дезоксит-D-маннооктоновая и 3-дезоксит-D-ликсогептулозаровая кислоты), эфиры сахаров (2-О-метил-L-фукоза, 2-О-метил-D-ксилоза) (рис. 5) [26]. Большинство из указанных сахаров характерны исключительно для РГ-II [18, 36, 37]. Следует отметить, что структура рамногалактуронана-II полностью не установлена (38). РГ-II в растениях присутствует в виде димера [26, 39, 40].

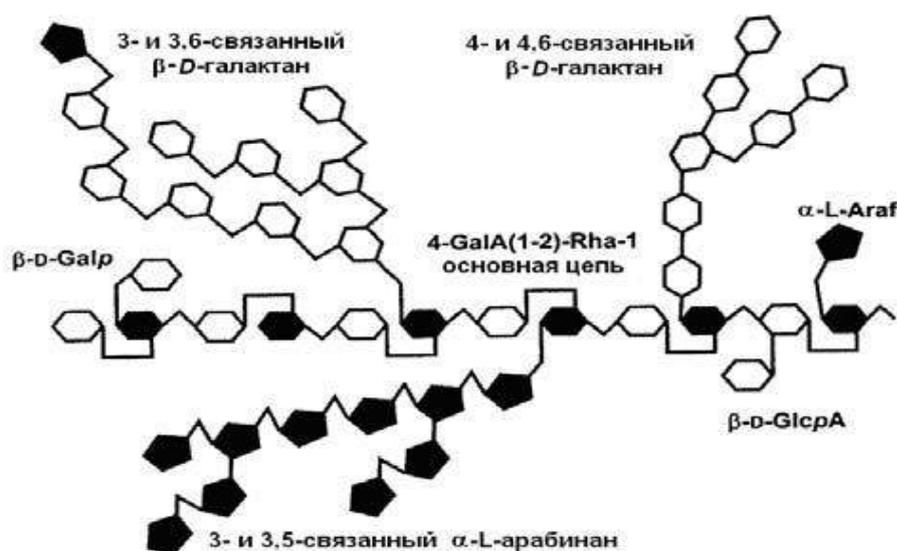


Рисунок 4 - Фрагмент молекулы рамногалактуронана-I.

Апиогалактуронаны содержатся в клеточных стенках водных растений. Например, в ряске *Lemna minor* [41] содержится около 14% апиогалактуронанов, при этом соотношение содержания звеньев галактуроновой кислоты и апиозы составляет 5 : 4 [42]. Выход апиогалактуронана из морских трав *Zostera* и *Phyllospadix* достигает 15 - 17%.

Ксилогалактуронан был впервые получен из сосновой пыльцы. В данном образце остатки галактуроновой кислоты и ксилозы содержатся в соотношении 22 : 9. Из лимонных корок, соевых бобов и яблок были выделены ксилогалактуронаны иного строения [33, 40]. Высокое содержание ксилозы характерно для пектиновых полисахаридов стручков гороха и трагакантовой камеди [43].

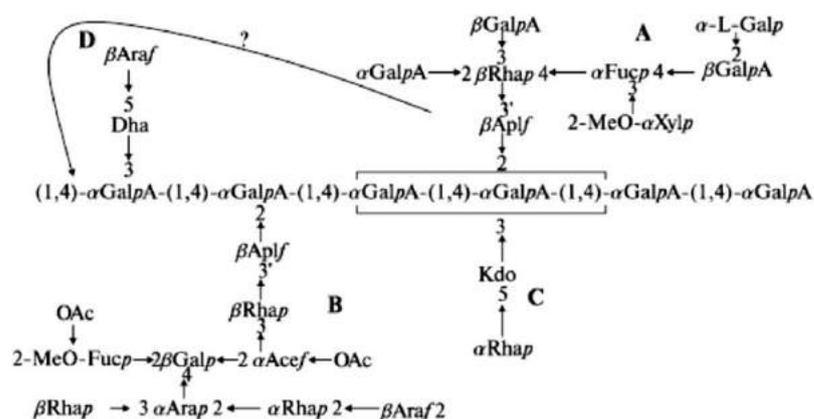


Рисунок 5 - Фрагмент молекулы рамногалактуронана-II.

Кислые арабино-3-6-галактаны содержат в основной цепочке β -1-6 и β -1-3-остатки D-галактопиранозы. В боковых цепях присутствуют остатки D-глюкуроновой, D-галактуроновой кислот и арабинозы [30, 42-44]. Кислые арабиногалактаны отличаются сложностью и разнообразием структуры, в их молекулах, помимо перечисленных сахаров, присутствуют остатки α -1,2-L-рамнозы, D-ксилозы, β -1,3-D-глюкозы (рис. 6, 7). Их строение полностью не изучено, известно, что арабиногалактаны способны к ассоциации в мульти-молекулярные комплексы массой до 10 Да [38].

Молекулярная масса пектиновых полисахаридов составляет 25-300 kDa, размер молекул составляет примерно 1600 Å°. Очищенный от балластных веществ, пектин представляет собой светлый порошок или хрупкие пленки. Контактная с водой, пектины впитывают до 60 массовых долей воды, медленно растворяются, образуя вязкие растворы и студни [45, 46].

В соответствии с принятой **номенклатурой пектиновых полисахаридов** [47] продукты распада протопектина классифицируют на:

- пектин – порошкообразный продукт, состоящий из частично этерифицированной метанолом полигалактуроновой кислоты и её натриевых, калиевых, кальциевых и аммониевых солей, в котором массовая доля галактуроновой кислоты составляет не менее 65%;

- полигалактуроновая кислота – линейный полимер, молекула которого состоит из связанных 1,4-гликозидными связями остатков α -D-галактуроновой кислоты и некоторого количества остатков L-рамнозы;

- пектовые кислоты – полностью деметоксилированные пектиновые вещества, состоящие, в основном, из полигалактуроновой кислоты;

- пектаты – нормальные или кислые соли пектовой кислоты;

- пектиновые кислоты – высокомолекулярные полигалактуроновые кислоты, содержащие более 0.8% метильноэфирных групп;

- пектинаты – нормальные или кислые соли пектиновой кислоты;

- протопектины – водонерастворимая природная форма пектина, гидролизуемая в присутствии химических реагентов или ферментов с образованием пектина в процессе экстракции в водной среде растительного сырья [47].



Рисунок 6 - Структура кислых арабиногалактанов



Рисунок 7 - Молекула пектина с боковыми цепями арабиногалактана II

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов, такие как содержание галактуроновой кислоты, степень этерификации и полимеризации, молекулярная масса и т.д. определяют основные свойства целевых продуктов. Обзор литературных сведений, посвященных данному вопросу, представлен в следующем разделе.

1.2. Основные свойства пектиновых полисахаридов

Растворимость пектиновых полисахаридов в воде зависит от многих факторов. Основным фактором, определяющим растворимость пектиновых полисахаридов, является степень этерификации (СЭ). В смеси пектина и сахарозы в соотношении 1 : 5, пектин растворяется до высокой концентрации и быстрее, чем чистый пектин [50-53]. Высокометилированные пектины (СЭ > 50%) растворяются лучше низкометилованных (СЭ < 50%). Пектовая кислота, т.е. полностью деметоксилированные пектиновые вещества, полученные при помощи щелочного омыления исходного пектина, способна к набуханию, но не к растворению. Но пектаты – калиевые, натриевые и аммонийные соли пектовой кислоты растворимы, как соли органических оснований [54, 55]. В водном растворе пектиновые макромолекулы принимают спиральную конформацию. Полярные группы при этом гидратируются, связывая около 10 молекул воды на каждое звено цепи (четыре молекулы на карбоксильную группу и три – на гидроксильную). В органических растворителях пектиновые полисахариды нерастворимы, а в формамиде и глицерине они способны к набуханию [48, 49]. Сухой пектин, находясь во влажной атмосфере способен сорбировать до 20% паров воды.

Пектиновые полисахариды, лишённые метоксильных групп, нерастворимы в воде. Сравнивая растворимость пектинов с разными молекулярными массами, установлено, что в воде лучше растворяется образец с наибольшим количеством метоксильных групп и с меньшей молекулярной массой. Хоро-

шо растворимы в воде пектиновые полисахариды, СЭ которых превышает 60%, вещества со степенью этерификации 40% и ниже - малорастворимы [56, 57].

Константа диссоциации основного компонента пектиновой макромолекулы - галактуроновой кислоты составляет $3.25 \cdot 10^{-4}$ (19°C). Пектин является полиэлектролитом, его константа диссоциации колеблется в пределах $0.1 \cdot 10^{-4} \div 10.0 \cdot 10^{-4}$, поэтому для многоосновной пектиновой кислоты определяется средняя (кажущаяся) константа диссоциации [47].

Вязкость пектиновых полисахаридов зависит от ряда факторов: степени этерификации, концентрации раствора пектина, молекулярной массы, температуры и присутствия электролитов. Макромолекулы пектина в растворе способны ассоциировать, как друг с другом, так и с молекулами присутствующих веществ, что приводит к изменению вязкости от концентрации. Повышение температуры вызывает разрушение ассоциатов и, соответственно, приводит к снижению значения вязкости пектинового раствора. Данный параметр возрастает пропорционально увеличению значения молекулярной массы и количества свободных карбоксильных групп (Кс) в макромолекуле пектина. рН среды также оказывает влияние на вязкость пектиновых полисахаридов, максимальное значение которой наблюдается при рН раствора 6-7 и минимальное – при рН 4 [56].

Наличие карбоксильных групп определяет полиэлектролитические свойства растворов пектиновых полисахаридов [58, 59]. Это используется при производстве пектина, на стадии выделения пектина из раствора-гидролизата. При осаждении пектинового экстракта солями поливалентных металлов происходит нейтрализация отрицательного заряда, вследствие чего образуется осадок нерастворимой соли [59]. Также в процессе производства часто используют полярные органические растворители (спирт, ацетон), добавление которых к раствору-гидролизату приводит к выделению пектина в виде геля или осадка (в зависимости от молекулярной массы).

Способность пектиновых полисахаридов образовывать студни определила его широкую востребованность в пищевой промышленности при производстве желеино-пастильных изделий. Студнеобразующая способность также зависит от степени этерификации. Высокометилированные пектины образуют студни за счет водородных связей при участии недиссоциированных свободных Кс. Низкометилированным пектинам для этого требуется присутствие сшивателя – ионов поливалентных металлов, например Ca^{2+} [60, 61]. Взаимодействие при этом осуществляется за счёт связывания свободных карбоксильных групп ионами кальция в прочный каркас [62]. Помимо степени этерификации, на студнеобразующую способность существенное влияние оказывает химическое строение макромолекулы пектина. Например, присутствие ацетильных групп и нейтральных сахаров приводит к изменению конформации пектиновой макромолекулы и негативно отражается на способности к формированию студня [63-68].

Макромолекула пектина ассиметрична. Раствор пектиновых полисахаридов изотропен из-за броуновского движения пектиновых молекул, не имеющих ориентации. Воздействие ориентирующего усилия на раствор пектина приводит к тому, что раствор становится анизотропным, так как линейные макромолекулы получают направление действующей силы и при течении раствора наблюдается двойная рефракция. Укорочение цепи макромолекулы приводит к снижению двойного лучепреломления пектиновых полисахаридов [69].

В растительной клетке пектин локализован в виде солей кальция. В образовании связей с ионами Ca^{2+} участвуют все свободные карбоксильные группы галактуроновой кислоты, образуя стабильную структуру «яичная коробка» [50-53, 70-77].

Пектиновые полисахариды широко применяются в медицинской промышленности, благодаря их способности образовывать комплексы с ионами тяжёлых металлов и радионуклидов [78-81]. Комплексообразующая актив-

ность пектина зависит, в основном, от степени этерификации карбоксильных групп галактуроновой кислоты, определяющей линейную плотность заряда макромолекулы [82-84]. В молекуле пектиновых полисахаридов со степенью этерификации более 90% свободные карбоксильные группы находятся на большом расстоянии друг от друга. Уменьшение СЭ приводит к увеличению заряда макромолекулы и усилению её связи с ионами металлов. Снижение степени этерификации до 40% и ниже приводит к агрегированию пектиновой макромолекулы и образованию прочной внутримолекулярной связи [56].

Помимо химического строения, на свойства пектиновых полисахаридов оказывает влияние форма макромолекулы. Пектины неоднородны по молекулярной массе, различаются по надмолекулярной структуре и по строению звеньев. Конформация пектиновых макромолекул и конфигурация поли- и моносахаридных остатков изменяется в зависимости от pH и температуры. Пектиновые вещества относятся к полимерам с линейной структурой. В водных растворах полужёсткая макромолекула пектина принимает конформацию спирали, карбоксильные группы при этом располагаются друг над другом. Строение пектиновой макромолекулы описывается следующими конформациями: «ванна», «кресло», и «изогнутая ванна» [85]. Конформер «кресло» является наиболее стабильным. При переходе к конформеру «изогнутой ванне» энергетический барьер составляет $11,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Энергетика перехода от «ванны» к изогнутой ванне – $0,92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что указывает на быстрый переход между конформациями. Изменение пространственного строения пектиновой макромолекулы приводит к изменению электронного заряда и, соответственно, дипольного момента. В первом положении атом кислорода несёт отрицательный заряд, а атом C_4 – положительный, что придает пектиновой макромолекуле свойства диполя и влияет на процесс их коагуляции [85].

Пектины и соли пектовой кислоты способны связывать ионы тяжёлых d- и f-металлов. При этом коэффициент связывания по отношению к ионам

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} равен 120, 119, 241, 2579 и 3300, соответственно. Катионы поливалентных металлов по сродству с молекулой пектовой кислоты можно расположить в следующей последовательности: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Высокая степень аффинитета между ионами d- и f-металлов и пектиновыми полисахаридами обусловлена способностью данных веществ образовывать комплекс как по карбоксильным группам, так и по гидроксильным, замещающим молекулы воды в оболочке катиона [77].

Комплексообразующая способность пектиновых полисахаридов прямо пропорциональна количеству свободных карбоксильных групп (Кс). Огромное влияние на количественные характеристики процесса комплексообразования оказывает значение pH среды. Так, например, подсолнечный пектин при pH свыше 7,0 способен связать 72,0% ионов стронция, при pH 3,5 – 52,0%, а при pH 2,0 – 28,5%. Связывающая способность пектиновых полисахаридов зависит также от концентрации. Например, 10 частей подсолнечного пектина при взаимодействии с одной частью ионов кобальта, связывают 7,8% металла. Увеличение концентрации сорбента в 10 раз приводит к связыванию 80,2% ионов кобальта [48].

Комплексообразующая способность пектиновых полисахаридов зависит от происхождения сырья. Комплексообразующие свойства веществ из различного растительного сырья, полученных методом кислотного гидролиза в равных условиях, существенно различаются (табл. 1) [86-88]. Установлено, что основным фактором, определяющим данную способность, является степень этерификации. Например, пектиновые вещества подсолнечника, СЭ которых ниже яблочных и цитрусовых пектинов имеет сравнительно большую сорбционную способность по отношению к ионам свинца: от 60,0-90,0% от общего количества сорбата. Пектины со степенью этерификации $> 50\%$ связывают ионы свинца значительно слабее, от 20 до 30% [86-88].

Способность пектиновых полисахаридов связывать ионы тяжелых металлов широко используется в фармацевтической практике. На основе высокоэтерифицированных (10% от состава) и низкоэтерифицированных (37% от состава) яблочных пектинов с добавкой витамина С разработана биологически активная добавка (БАД) «Медопект» (Санофи, Франция), ускоряющая выведение из организма ионов кадмия, свинца, цинка и меди [89].

Таблица 1

Сорбционная способность пектиновых полисахаридов
по отношению к ионам свинца^{*}

Сырьё	Выход,%	Кс,%	Кэ,%	СЭ, %	q, мг/г
Свекла	14,0	7,5	14,4	59,9	370,0
Корзинки подсолнечника	18,7	4,05	6,75	60,0	350,0
Выжимки апельсина	4,0	0,9	9,0	83,3	78,0
Выжимки мандарина	4,9	3,8	9,0	75,6	113,6
Выжимки лимона	3,6	1,4	8,1	84,9	80,6
Выжимки яблок	12,0	1,8	5,11	60,9	90,6
Выжимки винограда	7,8	4,6	17,9	68,3	194,2
Арбуз	14,0	5,2	8,5	50,0	394,0
Тыква	5,0	2,4	7,9	56,5	340,0
Киви	5,6	0,4	8,1	51,4	103,6

* Кс – количество свободных карбоксильных групп; Кэ – количество этерифицированных карбоксильных групп; СЭ – степень этерификации; q – сорбционная ёмкость.

Способ очистки готового продукта также оказывает влияние на сорбционную способность пектиновых полисахаридов. Процессы деметоксилирования и деминерализации, происходящие в процессе обработки пектина, увеличивают содержание свободных карбоксильных групп и, соответственно, оптимизируют их сорбционную, радионуклид-связывающую, антигипо-

ксическую и гипохолестеринемическую активность, что важно для разработки натуральных энтеросорбентов [90].

Химическое строение и свойства пектиновых полисахаридов зависят не только от источника их получения. Большую роль играет также способ и условия получения пектина [91-94]. Краткий обзор существующих в настоящее время методов представлен в следующем разделе.

1.3. Подготовка растительного сырья

Объём мирового производства пектинов составляет свыше 80 тысяч тонн в год [48]. Основными сырьевыми источниками промышленных пектинов являются выжимки яблок, цитрусов и свекловичный жом. Примерно 60% объёма мирового производства пектинов занимает цитрусовый пектин, получаемый из выжимок апельсинов, лимонов, грейпфрутов, мандаринов [95, 96]. Странами-производителями являются: Китай, Франция, Италия, Испания, США и др. Выход пектина из вторичных ресурсов производства цитрусовых соков составляет от 10 до 30%, в зависимости от вида сырья. Производство яблочного пектина составляет 30-35% мирового объёма производства пектиновых полисахаридов. Выход пектина из яблочных выжимок составляет 5-15%. Богатым источником пектиновых полисахаридов является свекловичный жом, содержащий 20-15% целевого продукта. Перспективными сырьевыми источниками также являются корзинки подсолнечника, кора хвойных деревьев, створки коробочки хлопчатника, выжимки айвы, тыквы, тыквы, корки бахчевых культур и др. [48, 97-133].

Важную роль при получении качественных пектиновых полисахаридов играет подготовка исходного растительного сырья. Во влажном состоянии любой сырьевой источник за короткое время подвергается действию плесневых грибов, продуцирующих ферменты, приводящие к деградации пектиновой макромолекулы и потере основных свойств целевых продуктов. Непра-

вильно хранимое пектинсодержащее сырьё становится непригодным для производства пектиновых полисахаридов.

Решить данную проблему можно двумя способами: экстрагировать пектиновые полисахариды непосредственно после отжима сока или заготавливать выжимки для длительного хранения при помощи промывки от нейтральных сахаров, белков, прочих сопутствующих веществ и последующего высушивания [134]. В данном случае сырьё может храниться несколько месяцев.

Процесс сушки также имеет ряд особенностей, влияющих на качество целевых продуктов. Воздействие высокой температуры при высушивании сырья неизбежно приводит к термической деградации пектиновой макромолекулы и, соответственно, ухудшению основных параметров пектиновых полисахаридов. Так, например, содержание пектина, полученного из сырья, высушенного при 130-140°C снижается на 10-15%. Снизить негативное действие температуры возможно путём бланширования выжимок непосредственно после отжима. Качество получаемого пектина при этом сохраняется высоким, но значительно сокращается срок хранения сырья от нескольких месяцев при высушивании до нескольких дней при бланшировании [134]. Альтернативным способом хранения фруктоовощных выжимок является их консервация, осуществляемая путём сульфитирования. При этом срок хранения сырья составляет 9 месяцев при 0°C и 3-4 месяца при 18°C. Концентрация антисептика – диоксида серы составляет 0,15-0,20%. Но даже небольшое количество данного реагента вызывает коррозию металлического оборудования и его быстрый износ [134]. Применение метода сульфитирования также нежелательно ввиду того, что при этом создаются вредные условия труда персонала.

Таким образом, альтернативные методы подготовки пектинсодержащего сырья обладают рядом недостатков, и наиболее оптимальным способом заготовки остаётся его высушивание. При этом важно подобрать оборудова-

ние, обеспечивающее возможность регулирования температурного режима и вентиляцию. Оптимальный диапазон температуры сушки, обеспечивающий длительное хранение сырья и оптимальное качество получаемого из него пектина составляет 40-60°С [135]. Высушенное таким образом сырьё не требует герметичной упаковки и особых условий хранения. В результате высушивания масса и объём пектинсодержащего сырья уменьшаются в несколько раз, сокращая площади хранения и использование транспортных средств.

1.4. Способы получения пектиновых полисахаридов

Существующие способы получения пектиновых полисахаридов включают стадию экстрагирования растительного сырья при помощи различных гидролизующих агентов, последующую фильтрацию, концентрирование экстракта, осаждение пектиновых веществ, их отделение и высушивание [136-138]. Основными факторами, влияющими на выход и качество целевых продуктов, помимо природы сырьевого источника являются: гидролизующий агент, параметры процесса экстрагирования (гидромодуль, рН, температура и продолжительность процесса и др.).

Пектиновые полисахариды присутствуют в растениях в виде растворимых пектиновых веществ, содержащихся в клеточном соке и в виде протопектина – нерастворимого макромолекулярного комплекса, образующего вместе с гемицеллюлозами и целлюлозами каркас клеточной стенки. Растворимая форма пектина составляет 1/4 часть от общего содержания пектиновых полисахаридов. Содержание протопектина, соответственно – 75% [139]. Высокое содержание нерастворимой формы вызывает необходимость проведения процесса получения пектиновых полисахаридов в две стадии. Первая – стадия гидролиза обеспечивает перевод протопектина в растворимую форму пектиновых полисахаридов. Вторая стадия – экстракция обеспечивает диффузию молекулы растворимой формы пектина из сырья в раствор. В техноло-

гическом процессе получения пектиновых полисахаридов стадии гидролиза и экстракции объединены в одну – стадию гидролиз-экстракции, при которой одновременно происходит распад протопектина и диффузия пектиновых макромолекул из сырья в раствор. Технология получения пектина из свекловичного жома представляет исключение, так как для данного вида сырья гидролиз и экстракция представляют два самостоятельных этапа [140]. Процесс гидролиз-экстракции протопектина различных сырьевых источников протекает по-разному, что объясняется индивидуальными особенностями клеточной стенки растений.

На выход и качество пектиновых полисахаридов оказывает значительное влияние температура гидролиз-экстракции. Переход из нерастворимой формы пектина в растворимую становится возможен при $T=60^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры существенно интенсифицирует процесс гидролиз-экстракции, но при $T > 105^{\circ}\text{C}$ начинается процесс деградации макромолекулы пектина и потеря основного продукта [141, 142]. Поэтому для сохранения свойств пектиновых полисахаридов не рекомендуется проводить гидролиз-экстракцию растительного сырья при температуре выше $60-70^{\circ}\text{C}$ [143].

Растворимую низкомолекулярную форму пектина возможно извлечь при помощи водной экстракции. Для гидролиз-экстракции протопектина необходимо воздействие ионной силы раствора. При определённых значениях pH происходит разрушение полисахаридного матрикса, локализованного в клеточной стенке растений. Усреднёнными для различных видов сырья условиями, при которых гидролиз-экстракция протекает наиболее эффективно являются: pH 0,6-2,0, температура 50 - 90°C , продолжительность процесса от 20 минут до 3,5 часов и гидромодуль (соотношении сырья и гидролизующего агента) от 1:5 до 1:30.

Для гидролиз-экстракции протопектина применяют растворы как минеральных (азотной, соляной, серной), так и органических (щавелевой, молочной, лимонной) кислот, а также растворы солей и щелочи. В зависимости

от применяемого гидролизующего агента гидролиз-экстракцию можно разделить на: кислотную, солевую и щелочную, из которых наиболее распространена кислотная экстракция.

Кислотная гидролиз-экстракция. Для создания необходимого значения pH гидролизующего агента применяют различные концентрации водных растворов азотной, соляной, ортофосфорной, щавелевой, серной, уксусной, сернистой, лимонной, винной и молочной кислот [51-53, 144, 145].

Под воздействием кислотного катализатора нативный протопектин переходит в растворимую форму и диффундирует из растительного сырья в раствор. Механизм этого действия до конца не изучен. Ряд исследователей полагает, что ионы водорода удаляют из структуры ПП катионы металлов. По мнению других авторов при гидролиз-экстракции происходит распад комплекса, образованного пектином и целлюлозой [140].

Вид гидролизующего агента подбирают индивидуально, в зависимости от сырьевого источника. Чаще всего используют азотную [146-149], соляную [147-152], лимонную [153,154], уксусную [155], фосфорную кислоту [156]. В редких случаях – применяют молочную сыворотку [156] и щавелевую кислоту [157, 158].

Сравнительные исследования воздействия серной, лимонной соляной и сернистых кислот на выход и качество яблочных пектиновых полисахаридов показали, что наименее эффективным оказывается использование лимонной кислоты в качестве гидролизующего агента [159]. Высокий выход пектина обеспечивает применение растворов минеральных кислот, особенно соляной. При этом оптимальным значением pH является 1,6-1,8. Изучение влияния продолжительности и температуры процесса на количественные и качественные показатели эффективности процесса гидролиз-экстракции позволили установить, что оптимальной температурой является 95°C и продолжительность – 60 минут. При этом лимитирующими факторами, влияющими на

выход и физико-химические параметры гидролиз-экстракции, явились температура и продолжительность процесса [159].

Для получения пектиновых полисахаридов из створок коробочки хлопчатника оптимальным гидролизующим агентом является щавелевая кислота [160, 161]. Выявлены основные закономерности протекания процесса распада протопектина хлопчатника. Установлено, что наибольшим выходом и чистотой обладают пектины, полученные при использовании в качестве гидролизующего агента 0,5 %-ного раствора щавелевой кислоты. Оптимальной температурой 80°C, дальнейшее её увеличение приводит к снижению выхода целевого продукта и желеобразующей способности. Максимальное значение содержания звеньев галактуроновой кислоты наблюдалось у образцов, полученных при 90-минутной гидролиз-экстракции. Увеличение времени гидролиза приводит к снижению выхода водорастворимых пектиновых веществ и степени чистоты. Проведённые исследования позволили выявить оптимальные параметры гидролиз-экстракции: продолжительность процесса 90 минут, температура – 80-85°C [160, 161].

Применение соляной кислоты в качестве гидролизующего агента оптимально для получения качественного пектина из жома сахарной свеклы. Оптимальными параметрами процесса являются: температура 75-76°C, продолжительность 2 часа, гидромодуль 1:(15÷16) и рН 1,1-1,5% [147, 162, 163].

Использование нетрадиционных гидролизующих агентов, например уксусной кислоты и гидроксида калия позволяет провести процесс гидролиз-экстракции в более мягких условиях, тем самым предотвращая деградацию пектиновых макромолекул и снижая степень этерификации. Применение уксусной кислоты является затруднительным, так при этом требуется проводить гидролиз в запаянных ампулах из-за летучести уксусной кислоты [164, 165].

Для каждого вида сырья необходимо подобрать наиболее подходящий гидролизующий агент. Например, для получения пектиновых полисахаридов

из корзинки и стеблей подсолнечника наиболее предпочтительным является использование в качестве гидролизующего агента щавелевокислого аммония, соляной кислоты, смеси фосфорной и щавелевой кислот [151, 167-168]. Для гидролиз-экстракции цитрусового пектина часто применяют соляную, азотную, серную, фосфорную, лимонную, уксусную и сернистую кислоты с рН от 1,6 до 2,0, продолжительности процесса 60-120 минут и температуре 60-95°C [147, 148, 169, 170].

Растворы кислот могут быть использованы не только для гидролиз-экстракции, но и для предварительной обработки растительного сырья. Например, эффективным способом получения яблочного пектина является метод, сочетающий предварительное набухание в растворе уксусной кислоты с рН 4,0-4,5 и последующую гидролиз-экстракцию при помощи соляной кислоты [171]. Авторами работы [172] разработан способ получения пектина из выжимок цитрусовых, яблок и айвы, включающий предварительную промывку сырья, последующую гидролиз-экстракцию, отделение экстракта от остатков клеточной стенки, концентрирование и очистку экстракта и высушивание готового продукта. Промывку проводят раствором HCl с рН 5,6-6,0, далее, при гидролиз-экстракции вносят 0,1-0,15% раствор смеси азотной и соляной кислот до достижения рН 4,0. Смесь выдерживают 10-15 минут и добавляют 0,2-0,3% раствор фосфорной кислоты до достижения рН 2,0-2,5. Далее раствор-гидролизат концентрируют при помощи ультрафильтрации в 5-6 раз. При этом чистота пектиновых веществ увеличивается до 90%.

Таким образом, при гидролиз-экстракции наиболее эффективным является использование соляной кислоты в качестве гидролизующего агента. При этом важно правильно подобрать значение рН, температуру и продолжительность процесса, не вызывающие деградацию пектиновых полисахаридов и не снижающие их студнеобразующую способность.

Солевая экстракция даёт возможность проводить процесс при щадящем значении рН. Например, авторы работы [173] разработали способ полу-

чения пектина из фруктовых выжимок, сущность которого заключается в проведении экстракции при помощи однопроцентного раствора оксалата аммония с одновременным измельчением сырья в течение 10 минут при гидромодуле 1:20, последующей фильтрации и концентрировании экстракта. Из пектинового экстракта добавлением этанола выделяют целевой продукт и высушивают. Полученные вещества обрабатывают раствором аммиака (рН=10,5) в течение 120 минут при гидромодуле 1:10. Затем, при помощи HCl доводят рН реакционной смеси до 2,0 и выдерживают при 18°C 60 минут. Сорбционная способность полученного пектина составляет 922,77 мг Pb^{2+} /г [173]. Недостатком солевой экстракции является то, что для полноценного экстрагирования пектиновых полисахаридов необходима температура $> 100^{\circ}C$ [28].

Гидролиз-экстракция методом механохимии. Длительное воздействие кислотного катализатора и высокой температуры процесса гидролиз-экстракции зачастую приводит к деградации пектиновой макромолекулы. В связи с этим, ряд исследователей проводит поиск способов, направленных на получение пектиновых полисахаридов в мягком режиме. Одним из таких способов является получение пектина методом механохимии. При этом набухшее в воде растительное сырьё пропускают через специальный роторно-вальцовый аппарат. Продолжительность процесса экстрагирования при этом варьируют от одной до десяти минут, гидромодуль – от 1:8 до 1:30 и температуру – от 25 до 75°C [174]. Смесь выдерживают 30-60 минут и обрабатывают по разработанной схеме. Измельчение сырья, происходящее в роторно-вальцовом аппарате, обеспечивает повышение скорости диффузии пектиновых полисахаридов в раствор. При механоактивационной гидролиз-экстракции в качестве гидролизующего агента используется вода, но процесс извлечения водорастворимых пектиновых веществ при этом эффективнее, чем при кислотной экстракции [175].

Получение пектиновых полисахаридов при помощи электроактивированной воды. Применение электроактивированной воды (ЭАВ) в качестве эффективного гидролизующего агента даёт возможность исключить использование концентрированных кислот. Для придания молекулам воды каталитических свойств разработаны различные способы. Одним из них является метод обработки растительного сырья ультразвуком, который создает в экстракционной среде эффект кавитации. Продолжительность гидролиз-экстракции при этом сокращается до 3-5 минут [176-179]. Проведение процесса возможно также при пониженном гидростатическом давлении [180]. ЭАВ возможно получить посредством обработки в электродиализных мембранах, состоящих из катионита и анионита, умягчённой питьевой воды. В биополярных мембранах граница анионит-катионит обладает электрохимическими свойствами, позволяющими при включении генерировать ионы гидроксида и водорода, что приводит к изменению рН воды до 1,5-2,0 [159, 181].

Наиболее эффективно проведение двухстадийной гидролиза-экстракции с применением электроактивированной воды при температуре 80°C, рН 1,5, продолжительности гидролиза 90 минут, экстракции – 30 минут, гидромодуле стадии гидролиза 1:10, экстракции – 1:6 [182-187]. Гидромодуль (q) значительно влияет на выход и качество пектиновых полисахаридов. Чрезмерное увеличение жидкой фазы приводит к разбавлению раствора гидролизата, требует больших количеств спирта для выделения целевого продукта, снижает его выход, увеличивает концентрацию ионов водорода и, соответственно вызывает деэтерификацию пектина [188].

В целом, применение ЭАВ позволяет увеличить выход пектиновых полисахаридов на 6-8%, по сравнению с кислотной гидролиз-экстракцией [186]. Получение пектина с использованием электроактивированной воды в две стадии: гидролиза и экстракции, по сравнению с одностадийным процессом, увеличивает выход пектиновых веществ и оптимизирует его студнеобразующую способность [183]. Применение ЭАВ для предварительной обработки

сырья при рН 1,4-1,8, гидромодуле 1:4-1:5, температуре 28-30°C в течение 15-20 минут также позволяет интенсифицировать процесс дальнейшей гидролиз-экстракции [184].

Эффективным методом получения качественного пектина является способ, сочетающий предварительную обработку электроактивированным раствором хлорсодержащих солей с рН 1,5-3,0 и последующую гидролиз-экстракцию тем же раствором [189]. Добавка 0,15-1,2% растворов солей минеральных кислот к ЭАВ, полученной электролизом, также позволяет оптимизировать качество получаемых пектиновых полисахаридов [190].

Разработан метод электрохимической активации (ЭХА) воды и водных растворов с целью придания им каталитической активности [191]. ЭХА осуществляется в диафрагменном электрохимическом реакторе. Между электродами реактора находится диафрагма, препятствующая смешиванию растворов в анодной и катодной камерах. В анодной камере реактора вода насыщается продуктами окисления, в частности кислотами, полученными из растворённых солей. Полученный продукт получил название анолит. В катодной камере вода насыщается гидроксидами металлов, образованными из растворённых солей, водородом и гидроксид-ионами (католит). Полученный анолит обладает кислотными свойствами и может быть использован в качестве гидролизующего агента. Оптимальными параметрами гидролиз-экстракции являются: рН 2,0, продолжительность 90 минут, температура 80°C. Выход пектина при этом увеличивается на 2,5-5%, по сравнению с кислотной гидролиз-экстракцией [191]

Полученные результаты легли в основу разработки технологии производства пектиновых полисахаридов с использованием гидролизующих агентов, синтезированных ЭХА [192]. Разработаны компактные проточные электрохимические реакторы (ПРЭ), позволяющие получать экстрагенты из разбавленных растворов солей. Электрохимический синтез имеет ряд преиму-

ществ, главным из которых является возможность регулировать значение рН гидролизующего агента путём изменения режима [192, 193].

Ферментативный способ гидролиза. Ферментативный гидролиз (ферментализ) протекает в щадящем режиме, обеспечивает максимальное извлечение целевых продуктов из растительного сырья и является одним из перспективных способов получения пектиновых полисахаридов. Препараты, используемые при ферментализе, разделяют на три группы [194]:

1) препараты, расщепляющие компоненты клеточной стенки растений, в частности целлюлозу и гемицеллюлозу. Они разрушают кальциевые мостики, соединяющие пектиновые полисахариды с другими элементами растительной клетки, способствуя интенсификации экстрагирования растворимых пектиновых веществ.

2) мацерирующие ферменты, действующие непосредственно на пектиновую макромолекулу. Например, полиметилгалактуронатлиаза (пектат-трансэлиминаза) расщепляет α -1-4 гликозидные связи с образованием ненасыщенной связи между четвёртым и пятым атомами углерода в молекуле галактуроновой кислоты (ГК). Эндополиметилгалактуроназа расщепляет линейные связи внутри цепи ГК. Ферменты данной группы способствуют превращению протопектина в растворимые формы пектиновых полисахаридов, способствуя увеличению их выхода.

3) ферменты, способные отщеплять метоксильные группы в макромолекуле пектина, что приводит к накоплению свободных карбоксильных групп, снижению степени этерификации и улучшению сорбционной активности пектиновых полисахаридов. Ферментные препараты, относящиеся к пектинэстеразам, применяют для получения пектиновых веществ для фармацевтической и медицинской промышленности [194-196].

Источником получения ферментных препаратов служат плесневые грибы [56, 196, 197]. Препараты трёх групп применяются на различных стадиях процесса получения пектиновых полисахаридов. На стадии предвари-

тельной обработки используют ферменты первой группы. Обработка растительного сырья 0,1-0,3% раствора пектолитического препарата при температуре 35-45°C в течение 30-60 минут приводит к увеличению выхода пектиновых полисахаридов и оптимизации их качества [168]. Сравнительные исследования кислотной гидролиз-экстракции протопектина в сочетании с предварительной ферментативной обработкой растительного сырья препаратом «Пектинекс Ультра СП-Л» показали, что использование данного препарата с концентрацией 4-6 ед./100 г исходного сырья приводит к существенной оптимизации сорбционной активности пектиновых веществ и увеличению выхода на 10-15% по сравнению с кислотной гидролиз-экстракцией и повысить чистоту продукта до 80-82% [198].

На стадии гидролиз-экстракции протопектина используют ферментные препараты второй группы [199-205]. При этом процесс протекает в мягких условиях: при рН 4,5-4,6, температуре 35-45°C в течение 6-12 часов [202]. По сравнению с кислотным гидролизом, выход пектиновых полисахаридов увеличивается на 20-25 %. Варьирование параметров процесса гидролиз-экстракции с использованием ферментов позволяет получить вещества, отличающиеся по степени этерификации и молекулярной массе.

Третья группа ферментов применяется для обработки готовых целевых продуктов с целью получения модифицированных пектиновых полисахаридов [206-209]. Например, применение пектинэстеразы позволяет получить пектин с низкой степенью этерификации из высокоэтерифицированного [207, 209]. При 3-5-и часовой обработке пектина яблочных выжимок СЭ снижается до 39%, при сохранении высокого значения молекулярной массы и студнеобразующей способности [207]. Оптимальными условиями процесса обработки пектинэстеразой является: концентрация препарата 30 ед./100 см³ экстракта, рН=5,0, температура 40°C, продолжительность процесса 60 мин. Содержание звеньев галактуроновой кислоты в полученных пектиновых веществах на

10% превышает контрольный образец. Сорбционная активность на 80% выше контроля [207].

Для повышения эффективности процесса гидролиз-экстракции возможно использование ферментных препаратов на нескольких стадиях процесса получения пектина. Например, разработан способ получения модифицированного пектина, включающий предварительную обработку растительного сырья эндоферментами при температуре 60°C и продолжительности 30 минут, последующий ферментализ мацеразой и целлюлазой при температуре 40°C, pH - 3,5-5,2, и дополнительную обработку готового продукта пектинэстеразой. При этом получают высококачественные пектиновые полисахариды, предназначенные для использования в медицинской промышленности. Оптимальными параметрами процесса демеоксилирования являются: pH 3,7-4,0, концентрация 40 ед. пектинэстеразы на 1 г пектина и продолжительность 120 минут [194, 195].

Применение различных ферментных препаратов позволяет модифицировать пектиновые полисахариды в зависимости от требуемой области их применения. Например, для получения пектиновых веществ с высокой радиопротекторной активностью оптимально применять пектинэстеразу *Asp. awamori* и *Asp. factidus*. Для получения пектина, предназначенного для применения в пищевой промышленности в качестве желирующего агента предпочтительно использовать мацеразу, полученную из *Bacillus macerans*, и целлюлазу из грибов рода *Trichoderma* [194].

При ферментном гидролизе в качестве активирующих добавок используются ферментативные кофакторы, минеральные соли и витамины [95, 96]. Например, пектинэстеразы активируются в присутствии ионов кальция и магния [210, 211]. Применение высокой температуры в сочетании с комплексной обработкой растительного сырья ферментными препаратами амилитического, протеолитического и целлюлолитического действия обеспечивает более полное извлечение пектиновых полисахаридов, входящих в

арабаногалактуроновый комплекс клеточной стенки, а также повышению степени чистоты целевого продукта [212, 213].

Таким образом, ферментативный способ гидролиз-экстракции растительного сырья не требует сложного дорогостоящего оборудования, позволяет проводить процесс в мягких условиях, необходимых для сохранения нативной структуры и оптимальных свойств пектиновых полисахаридов. Но данный способ обладает рядом недостатков: необходимость использования свежих фрукто-овощных выжимок, длительность ферментативной обработки растительного сырья, трудности получения ферментов и их высокая стоимость. Ввиду перечисленных особенностей широкого внедрения в производство ферментативный способ получения пектина не получил.

Получение пектиновых полисахаридов при помощи кавитации. Гидролиз-экстракция растительного сырья под воздействием кавитации является перспективным способом получения пектиновых веществ. Авторами работ [214-219] разработан роторно-кавитационный аппарат, состоящий из ротора и статора. На поверхности ротора находятся отверстия, обеспечивающие при его вращении образование микрокумулятивных потоков и кавитационных пузырьков, измельчающих растительный материал. Для возникновения кавитации, необходим гидромодуль 1:3 – 1:12, в зависимости от вида сырья [218]. Степень измельчения растительного сырья зависит от продолжительности процесса и интенсивности кавитации.

В разработанном роторно-кавитационном аппарате возможно обрабатывать широкий спектр сухого сырья: корзинки подсолнечника, фруктовые выжимки, створки хлопчатника, свекловичный жом, корки бахчевых и цитрусовых и др. При этом одновременно протекают процессы измельчения сырья, гидролиз-экстракции протопектина и диффундирования проэкстрагированных макромолекул в раствор. В качестве гидролизующего агента используется вода, которая, активированная под действием кавитации и обладающая каталитическими свойствами [214-219].

Кинетика гидролиз-экстракции зависит от происхождения сырьевого источника, температуры процесса, гидромодуля, рН и интенсивности кавитации [215]. Установлено, что максимальный выход пектина (80-95%) достигается при температуре 45-50°C, гидромодуле 1:6 - 1:0, интенсивности кавитации 1,1-1,9 и продолжительности процесса 15-20 минут [215].

Таким образом, роторно-кавитационный аппарат, разработанный авторами работ [215-218], позволяет сократить продолжительность гидролиз-экстракции пектиновых полисахаридов и оптимизировать качество получаемых пектиновых полисахаридов, благодаря протеканию процесса при низкой температуре и значении рН гидролизующего агента 4,0.

Создание кавитационного режима возможно в установке, основанной на истечении жидкости через сопло Вентури [220-223]. При этом набухшее в воде растительное сырьё пропускается при помощи насоса через сопло, в котором возникает кавитация. Процесс протекает в нейтральной среде, исключая деграцию пектиновых макромолекул, при гидромодуле 1:6, температуре 50°C в течении получаса. В замкнутом контуре установки смесь обрабатывается до состояния однородной мелкодисперсной массы. По сравнению с роторно-кавитационным аппаратом [218], преимущество сопла Вентури состоит в том, что ёмкость, в которой протекает гидролиз-экстракция может быть изготовлена из неметаллических материалов. Это особенно актуально при производстве пектинов с низкой степенью этерификации, так они особенно активны по отношению к металлам. Возможность пропускать смесь растительного материала и экстрагента через замкнутый контур несколько раз существенно увеличивает выход пектиновых полисахаридов. При применении сопла Вентури возможно варьировать процесс в сторону увеличения выхода целевых продуктов, увеличивая температуру до 85°C и продолжительность до 90 минут [221].

Авторы работы [220] для создания кавитационного режима разработали специальный аппарат, состоящий из трёхдисковой кассеты, установлен-

ной на поллой оси, вращающейся со скоростью 500 - 1500 об/мин. По радиусам дисков имеются каналы, а в плоскости их расположения – отверстия. Устройство снабжено терморегулируемой водяной баней. Измельчённое растительное сырьё доводят до равновесного набухания в водопроводной воде, помещают в аппарат, доводят до необходимой температуры, включают двигатель, вращающий диски. Смесь разгоняется за счёт центробежной силы и в полости каналов генерируется кавитация, интенсивность которой пропорциональна скорости оборота дисков. Процесс протекает при pH 7,0, гидромодуле 1:20 и температуре 90°C. При этом за 15 минут выход растворимой фракции пектиновых полисахаридов увеличился на 0,7 %.

В разработанном суперкавитирующем роторно-пульсационном аппарате смесь растительного сырья и гидролизующего агента через входное отверстие поступала в корпус, где вращающийся ротор прокачивает экстракционную смесь через ступени ротора и статора [224, 225]. При протекании в каналах набухшее сырьё подвергается резонансным механоакустическим кавитационным воздействиям, возникающим в зазорах между ротором и статором. В результате происходит измельчение растительного материала и экстракция пектиновых полисахаридов в раствор. Оптимальными параметрами, при которых наблюдается максимальный выход целевых продуктов является температура 38-40°C, продолжительность 60 секунд, гидромодуль 1:10 – 1:12 и скорость вращения ротора 4500-5000 об/мин. Основным преимуществом роторно-пульсационного аппарата является протекание процесса гидролиз-экстракции при низкой температуре за предельно короткий временной промежуток (60 секунд). Но малая величина зазора между ротором и статором (0,08 мм) затрудняет пропускание сырья [58].

Таким образом, кавитационный способ получения пектиновых полисахаридов позволяет сочетать операции измельчения растительного сырья, гидролиза протопектина и экстрагирования пектина. Процесс гидролиз-экстракции при этом протекает в мягком режиме, при невысокой температу-

ре и нейтральном значении рН гидролизующего агента. Универсальность технологии позволяет извлекать качественные пектиновые полисахариды из широкого спектра растительного сырья. Использование воды в качестве гидролизующего агента при кавитационном способе предотвращает деградацию пектиновых макромолекул, возникающую при кислотном гидролизе и ферментализации за счёт воздействия кислот, оснований и ферментов. Но несмотря на ряд преимуществ данного способа, он требует использования специфического оборудования и затруднён в промышленном использовании.

Получение пектиновых полисахаридов с помощью электрического поля. В водном растворе пектиновая макромолекула имеет электрический заряд и, соответственно, подвержена воздействию электрического поля [224]. Учитывая данный факт, авторами работ [226, 227] исследован процесс гидролиз-экстракции растительного сырья водой под воздействием электрического поля постоянного тока. Установлено, что данный метод позволяет увеличить выход целевых продуктов до 15,0-21,4% и оптимизировать их студнеобразующую способность (650-930 мм рт. ст.) и сорбционную активность (420 мг Рb²⁺/г). Процесс гидролиз-экстракции при этом протекает при плотности тока 0,025-0,05 А/см², гидромодуле 1:5 в течении 90 минут. Преимуществом данного способа является отсутствие применения кислот и оснований и возможность адаптации к широкому спектру сырья. Но при этом возникает необходимость использования напряжения 400 В, что делает процесс небезопасным и ограничивает промышленное использование данной технологии.

Разработано устройство, позволяющее проводить процесс гидролиз-экстракции при напряжениях от 10 до 20В, состоящее из катодной и анодной камер, разделённых ионообменной селективной мембраной [162]. В качестве гидролизующего агента используется вода или водные растворы солей щелочных металлов. При гидролиз-экстракции на аноде, в результате распада молекул Н₂О, образуется кислород и гидроксоний (Н₃О⁺) происходит распад молекулы воды с образованием газообразного кислорода и ионов гидроксо-

ния. Ионы H_3O^+ расщепляют протопектин до растворимой формы пектиновых веществ. На катоде молекулы H_2O диссоциируют, образуя водород и ионы OH^- . Свойства ионообменной мембраны, различная подвижность ионов H_3O^+ и OH^- , а также смещение границы нейтрализации приводят к накоплению противоположно заряженных ионов в катодной и анодной камерах. В результате высокомолекулярные пектиновые вещества накапливаются в анодной камере, а низкомолекулярные остатки – в катодной. Непрерывное перемешивание обеспечивает контакт ионов водорода с макромолекулами протопектина и высокий процент извлечения целевого продукта. При использовании растворов солей в качестве гидролизующего агента увеличивается проводимость раствора-гидролизата и происходит дополнительное окисление протопектина в анодной камере за счёт диссоциации солей. Оптимальными параметрами гидролиз-экстракции являлась температура 75-85°C, плотность постоянного тока 0,35-0,25 А/см², напряжение 10В, рН 2,0 и продолжительность 90 минут. В результате выход целевого продукта составил 16,5-17,3%. Пектиновые вещества, полученные разработанным методом отвечали требованиям ГОСТ 29186-91 [162].

Разработан способ гидролиз-экстракции протопектина водой под воздействием импульсного электромагнитного поля, имеющего постоянную и переменную составляющие, полученный при пропускании электрического тока через электромагнитную катушку, имеющую однополупериодное выпрямление. Данный метод позволяет увеличить выход пектиновых полисахаридов в 1,1-1,21 раза, увеличить сорбционную активность в 1,13-1,23 раза и желирующую способность в 1,1-1,25 раза. Процесс при этом протекает при температуре 90-95°C в течение 60 минут [228].

Таким образом, способ получения пектиновых полисахаридов под воздействием электрического поля позволяет увеличить выход пектиновых полисахаридов и оптимизировать их качество, но является достаточно специфичным и не получил широкого выхода в производство.

После окончания процесса гидролиз-экстракции, независимо от метода его проведения, раствор-гидролизат необходимо нейтрализовать водным аммиаком или гидрокарбонатом натрия и перевести из солевой формы в кислотную [229]. С этой целью нейтрализованный раствор пропускают через катионит [48]. В некоторых случаях возможно применение комплексонов: гексаметилендиаминотетрауксусной кислоты (ГДТА), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), циклогексан-транс-1,2-диаминотетрауксусной кислоты (ЦДТА) [230]. Пектиновые полисахариды, имеющие высокую примесь белка, возможно очистить смесью хлороформ:н-бутанол в соотношении 5:1 [231]. Неотъемлемой частью большинства технологий производства пектиновых полисахаридов является их обработка водоотнимающим агентом при высушивании [232].

Таким образом, большинство существующих способов получения пектиновых полисахаридов основаны на гидролиз-экстракции протопектина под воздействием различных гидролизующих агентов в статическом режиме. При этом основной проблемой является деградация пектиновых макромолекул и потеря свойств целевых продуктов.

Получение пектиновых веществ в динамическом режиме. Для сохранения качества и свойств пектиновых полисахаридов, процесс гидролиз-экстракции целесообразно проводить в динамическом режиме, что позволяет сократить продолжительность контакта проэкстрагированных пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом, снизить негативное действие температуры процесса и рН среды, вывести их из системы пектина, сохраняя тем самым нативную структуру пектина.

Разработан способ получения каррагинана и пектиновых веществ, основанный на пропускании раствора-гидролизата через неподвижный слой специального материала, обеспечивающего эффективную гидролиз-экстракцию и исключаящую стадию фильтрации. Вещества, полученные данным методом обладали повышенной степенью чистоты [233].

В динамическом режиме возможно проводить процесс гидролиз-экстракции при невысокой температуре [234]. При этом необходимо удаление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , осуществляемое пропусканием слабокислого раствора через растительное сырьё, находящееся в колонке. Колонку промывают водой от остатков кислоты и экстрагируют пектиновые полисахариды щелочным раствором. Недостатком данного способа является низкий выход пектиновых веществ, их деградация и деэтерификация, возникающая ввиду применения щёлочи в качестве гидролизующего агента. В результате пектиновые полисахариды, полученные данным способом, имеют низкое качество [234].

Разработан способ гидролиз-экстракции низкомолекулярного пектина – олигогалактуронида, протекающий в устройстве проточного типа, включающем систему термостатирования, узел загрузки растительного сырья и камеры, разделенной специальными фильтрующими перегородками на сектор подачи гидролизующего агента, отделение гидролиз-экстракции протопектина и сектор вывода раствора-гидролизата [235, 236]. Температуру процесса возможно варьировать от 70 до 100°C. Раствор-гидролизат нейтрализуют до $\text{pH}=4,0$ и осаждают олигогалактурониды. Преимуществом данного способа является отсутствие потерь сырья и высокий выход целевого продукта (87,5-93,1%) [235, 236].

Благодаря тому, что при протекании гидролиз-экстракции в устройстве проточного типа продолжительность пребывания пектиновых макромолекул в растворе гидролизующего агента, необходимая для максимально эффективной экстракции целевого продукта, сокращается, по сравнению со статическим режимом. Это предотвращает деструкцию и увеличивает выход низкомолекулярных пектиновых веществ за счёт большей скорости диффузии через полисахаридный гель олигогалактуронидов массой меньше 5 кДа, по сравнению с более тяжелыми фракциями, а также за счёт «хроматографического» эффекта разделения молекул на матриксе пектинового геля, обуслов-

ленного разной скоростью процессов сорбции/десорбции веществ с разной молекулярной массой [235, 236].

Таким образом, гидролиз-экстракция в динамическом режиме позволяет существенно увеличить выход пектиновых полисахаридов и оптимизировать их качество. Несмотря на очевидную перспективность данного способа, распад протопектина растительного сырья в потоке гидролизующего раствора остаётся недостаточно изученным.

1.5. Особенности получения пектиновых полисахаридов подсолнечника

Подсолнечник является перспективным сырьём для получения пектиновых полисахаридов. Подсолнечный пектин впервые был получен на Нальчикской кондитерской фабрике в 1952 – 1956 гг. Несовершенство технологии того времени привело к тому, что продукт обладал низким качеством и был признан непригодным к применению [237]. В настоящее время единственный производитель пектина из корзинки подсолнечника – фирма «Herbstreit und Fox» (Германия).

В прицветнике подсолнечника содержится 11% пектиновых полисахаридов, в стебле подсолнечника – 5%, в шейке соцветия – 7%. Максимальное содержание пектина содержится в корзинке – до 40% пектиновых веществ, в зависимости от сорта и условий произрастания [238-240]. Для промышленного производства наиболее перспективны сорта с крупными корзинками [241]. В период цветения в подсолнечнике содержится максимальное количество пектиновых полисахаридов. По мере созревания, содержание пектина снижается, достигая минимального количества в фазу формирования семян.

В корзинке подсолнечника основная часть пектиновых полисахаридов содержится в виде протопектина. На водорастворимую фракцию приходится 25% от общего содержания. Для гидролиз-экстракции протопектина подсол-

нечника часто используют растворы щавелевой кислоты и оксалата аммония [242, 243].

По физико-химическим параметрам и свойствам подсолнечный пектин не уступает коммерческим яблочным и цитрусовым пектинам. Его степень этерификации колеблется в пределах 39 – 50%, молекулярная масса составляет 200 кДа, зольность 0,2 – 0,3%, степень чистоты 80-97% [238-249].

Получение высококачественных пектиновых полисахаридов из корзинки подсолнечника прежде всего необходимо правильно подготовить сырьё. Особенно важен процесс высушивания, так как даже минимальная влажность приводит к загниванию и порче корзинок, что неизбежно приведёт к потере качества и свойств пектиновых полисахаридов. После отделения семян, здоровые корзинки высушивают в полевых условиях до влажности 9-12%, измельчают и помещают на хранение при температуре 20-25С° [238, 250].

Низкая степень этерификации пектиновых веществ подсолнечника и высокое содержание в них ионов поливалентных металлов приводят к возникновению самокоагуляции. При концентрации менее 1% пектин подсолнечника образует студень [251]. Во избежание данного явления сырьё подвергают дополнительному одночасовому высушиванию непосредственно перед гидролиз-экстракцией [238, 252].

В пектиновых полисахаридах корзинки подсолнечника содержится большое количество Ca^{2+} , образующих с карбоксильными группами галактуроновой кислоты межмолекулярные связи, способствующие формированию трёхмерной сетчатой структуры в образующихся целевых продуктах и существенному увеличению нерастворимой фракции. Для блокировки ионов кальция необходимо использование таких гидролизующих агентов, как растворы щавелевой и соляной кислот, а также щавелевокислый аммоний. Кислотность подсолнечника близка к нейтральной [253, 254]. Таким образом, корзинки подсолнечника являются специфичным сырьём, а процесс их гидролиз-экстракции достаточно сложным.

Специфика строения клеточной стенки подсолнечника, учитывается исследователями при разработке эффективных технологий получения подсолнечного пектина. Например, разработан способ получения пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, основанный на двухстадийном процессе. Первая стадия – ферментализ протекает при температуре 40°C, концентрации ферментного препарата 0,1-0,2% по отношению к массе сырья, продолжительности 30 минут и непрерывном перемешивании. Вторую стадию гидролиз-экстракции проводят, используя в качестве гидролизующего агента 0,5%-ный раствор щавелевой кислоты, температуре 90°C, гидромодуле 1:15 в течение 120 минут. Раствор-гидролизат отфильтровывают, пектиновые вещества осаждают этанолом и высушивают в течение 5-6 часов в вакуумных сушильных камерах при температуре 55-65°C [238, 255, 256]. Содержание влаги в готовом продукте при этом составляет не более 14%. Пектиновые вещества, полученные данным способом обладают высокими комплексообразующими и желирующими свойствами, что даёт возможность использовать их, как в медицинской, так и в пищевой промышленности [244].

Разработан метод получения пектиновых веществ из корзинки подсолнечника, суть которого заключается в кислотной гидролиз-экстракции высушенного и измельчённого сырья [257, 258]. В качестве гидролизующего агента используют 0,4%-ный раствор соляной кислоты. Процесс протекает при температуре 80°C, гидромодуле 1:(15-16) в течение 60-90 минут. Раствор-гидролизат отфильтровывают, остатки клеточной стенки отжимают при помощи пресса для более полного извлечения пектиновых полисахаридов. Раствор нейтрализуют гидроксидом аммония до pH 3,4-3,8. Пектиновые вещества из экстракта осаждают хлористым алюминием. Осадки отжимают и проводят очистку в три стадии:

- 1) коагулянт обрабатывают 50%-ным спиртом при соотношении 1:4 в течение 20 минут;

2) концентрацию спирта увеличивают до 75% и добавляют 4%-ный раствор HCl;

3) коагулянт обрабатывают 55%-ным спиртом и 0,3-0,4%-ным аммиаком в течение 15 минут.

Очищенные таким образом пектиновые вещества высушивают до влажности 10-14% при температуре 60-70°C и измельчают [257, 258].

При гидролиз-экстракции корзинки подсолнечника соляной кислотой с рН 2,2 выход пектиновых веществ достигает 22%, степень этерификации – 69,2%, чистота продукта – 88%, и студнеобразующая способность – 205°ТБ (171°SAG) [259].

Значение рН гидролизующего агента оказывает значительное влияние на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника. Например, при гидролиз-экстракции HCl с рН < 2 снижается выход пектина до 12%, но степень чистоты продукта увеличивается до 95% и возрастает прочность студня до 310°ТБ [260]. При рН гидролизующего агента < 2,7, прочность геля существенно снижается [261]. Студнеобразующую способность пектина подсолнечника при этом возможно сохранить, путём проведения гидролиз-экстракции в присутствии гексаметофосфата или тетрафосфата натрия. В целом, экспериментально было установлено, что использование соляной кислоты в качестве гидролизующего агента благоприятно сказывается на качестве пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника [260, 261].

Авторы работы [260] провели исследования влияния значения рН гидролизующего агента на выход и свойства пектиновых полисахаридов подсолнечника. Значение рН щавелевой и соляной кислот варьировали от 1,5 до 7,0, гидролиз-экстракцию проводили при температуре 100°C, гидромодуле 1:20 в течение 20 минут. Установлено, что максимальный выход пектина – 19,5% наблюдался при применении щавелевой кислоты с рН 3,3. При применении соляной кислоты с рН 1,15 выход целевого продукта снизился до 15,0

%, но увеличилось его качество. При рН гидролизующего агента 7,0 и выше наблюдались худшие количественные и качественные показатели.

Хорошие результаты были достигнуты при применении 0,5%-ного раствора лимонной кислоты в качестве гидролизующего агента. Суммарное содержание полученных пектиновых полисахаридов при этом составило 36,0-37,2%. Гидролиз-экстракцию при этом проводили при гидромодуле 1:20 и температуре 80°C в течение 90 минут или при 5°C в течение 20 часов [262].

Установлено, что при применении соляной кислоты в качестве гидролизующего агента оптимальными параметрами процесса гидролиз-экстракции являются: концентрация HCl 0,4%, температура 80°C гидромодуль 1:(15-20), продолжительность 60-90 минут. При этом выход пектиновых полисахаридов составляет 24,0-35,7%, содержание звеньев галактуроновой кислоты – 70-73% [263].

В основном, способы получения пектиновых полисахаридов подсолнечника базируются на кислотной гидролиз-экстракции. Существующие методы щелочного экстрагирования крайне ограничены. Авторам работы [264] удалось провести эффективную экстракцию пектиновых веществ корзинки подсолнечника, используя в качестве гидролизующего агента 0,1н раствор гидроксида натрия. Температура данного процесса составляла 20°C.

Пектиновые полисахариды подсолнечника возможно получать при помощи солевой гидролиз-экстракции, варьируя концентрацию гидролизующего агента, температуру и продолжительность процесса. Например, разработан эффективный метод получения пектина из корзинки и стеблей подсолнечника, основанный на гидролиз-экстракции разбавленными растворами полифосфатов и оксалатов с последующим осаждением 55%-ным спиртом [259].

Установлено, что эффективным гидролизующим агентом для экстрагирования пектиновых полисахаридов подсолнечника является смесь 0,5%-ных растворов щавелевой кислоты и её аммониевой соли. При этом в полученном пектине содержание метоксильных групп колеблется от 3,9 до 6,6% [263].

Солевые растворы могут быть использованы для предварительной обработки корзинки подсолнечника. Например, при предварительной промывке сырья солями натрия и хелатными агентами, с целью удаления ионов кальция, и последующей гидролиз-экстракции в щадящих условиях при рН 2,0-3,5 и продолжительности процесса 3-10 минут, выход пектиновых полисахаридов возрастает до 25-30%, а также существенно увеличивается содержание звеньев галактуроновой кислоты [265-269].

Авторами работы [270] разработан способ гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника с помощью раствора гексаметафосфата натрия и 0,25%-ного раствора оксалата аммония и щавелевой кислоты. Установлено, что увеличение температуры от 60°C до 90°C приводит к возрастанию выхода пектиновых полисахаридов на 5% - при гексаматафосфатной гидролиз-экстракции и на 6% – при оксалатной. При гидролиз-экстракции 0,5%-ным раствором оксалата с повышением температуры в пектине снижается содержание метоксильных групп и ангидридов уроновых кислот (АУК). Увеличение концентрации гексаметафосфата с 0,25 до 1,5% приводит к возрастанию выхода целевых продуктов, уменьшению в них содержания АУК и метоксильных групп, а также увеличивает зольность [270]. Оптимальными параметрами процесса, обеспечивающими высокий выход пектиновых веществ, являются: температура 80°C, концентрация гексаметафосфата 0,5%. Но при этом снижается студнеобразующая способность продукта и увеличивается зольность до 8%. Промывка полученного пектина раствором солянокислого спирта позволяет повысить прочность геля и снизить содержание зольности [270].

Гидролиз-экстракция спиртовым раствором оксалата аммония с добавкой HCl позволила получить пектиновые вещества из различных частей подсолнечника. Например, из стеблей было получено 5,4% пектина, из листьев – 19,7, из коринки – 16,0%. Содержание метоксильных групп во всех образцах составляло 2-3% [271].

Хорошие результаты показала ферментная гидролиз-экстракция протопектина корзинки подсолнечника. В качестве гидролизующего агента использовался 0,1%-ный раствор целловеридина X. Процесс протекал при 40-45°C и продолжительности 180 минут [262].

Сравнительными исследованиями гидролиз-экстракции корзинки подсолнечника в присутствии оксалата аммония, тетрафосфата и гексаметафосфата натрия, установлено, что на студнеобразующую способность пектиновых веществ влияет происхождение катиона соли щавелевой кислоты. Например, более прочные гели образуют образцы, полученные гидролиз-экстракцией в присутствии оксалата аммония, чем пектины, полученные с участием оксалата калия. Студнеобразующая способность пектиновых веществ, полученных при экстрагировании щавелевой кислотой с добавлением тетрафосфата или гексаметафосфата натрия, не изменяется [261].

Исследование воздействия добавки хлорида натрия на гидролиз-экстракцию протопектина корзинки подсолнечника позволило установить, что присутствие соли увеличивает скорость процесса и выход пектиновых веществ. Процесс протекал при температуре 85°C, рН 1,2 и продолжительности 1 час. Концентрацию хлорида натрия варьировали от нуля до 2г-экв/литр. С увеличением концентрации низкомолекулярной соли выход пектиновых веществ закономерно возрастает, а характеристическая вязкость пектинового раствора снижается с 2,5дл/г до 0,7дл/г [272].

Несмотря на перспективность и неограниченные возобновляемые запасы подсолнечника, как пектинсодержащего сырья, имеющиеся многочисленные публикации, посвященные вопросу получения пектиновых веществ из данного сырьевого источника, в настоящее время отсутствует эффективная технология производства продукции функционального назначения из данного вида сырья. Данный факт связан с недостаточной изученностью проблемы и сложностью процесса распада протопектина подсолнечника с образовани-

ем пектиновых полисахаридов с регулируемыми физико-химическими параметрами, высокой степенью чистоты и оптимальными свойствами.

1.6. Концентрирование и очистка пектинового раствора-гидролизата

Стадии концентрирования и очистки раствора-гидролизата, следующие после гидролиз-экстракции растительного сырья, играют не менее важную роль в технологическом процессе получения пектиновых полисахаридов, чем само экстрагирование. Они влияют, как на качество целевого продукта, так и на технологические и экономические показатели самого процесса.

После гидролиз-экстракции раствор-гидролизат отстаивают, затем подвергают фильтрации на пресс-фильтрах и через специальные наполнители. Например, фильтры, содержащие ионообменные материалы позволяют снизить в цитрусовых, яблочных и свекловичных пектиновых полисахаридах, содержание ионов металлов и низкомолекулярных фракций. При этом содержание неорганических примесей в свекловичном пектине снижается в 7-10 раз, содержание звеньев галактуроновой кислоты увеличивается на 30%, степень этерификации – на 50%, молекулярная масса – на 20%, по сравнению с образцом, полученным из неочищенного раствора-гидролизата [273]. Использование ионообменных материалов позволяет получать качественные пектиновые полисахариды и пектиновые экстракты, используемые для приготовления напитков лечебно-профилактического назначения.

Концентрирование пектинового раствора-гидролизата возможно при помощи вакуумного выпаривания. Данный метод требует значительного расхода энергии и неизбежно приводит к деградации макромолекул пектина и, соответственно, потере основных свойств целевого продукта. При выпаривании в концентрате скапливается большое количество балластных веществ, ухудшающих качество пектина. Для пектиновых полисахаридов, полученным данным методом необходима дополнительная очистка солянокислым

спиртом, что также вызывает дополнительные экономические затраты. Пектиновые вещества подвержены термической деструкции, поэтому процесс их концентрирования и очистки необходимо проводить в щадящих условиях. Одним из решений данной проблемы является применение роторно-плёночных аппаратов, имеющих ряд преимуществ перед технологией вакуумного выпаривания [274]. Процесс концентрирования в аппаратах данного типа протекает за несколько секунд. Установлено, что пектиновые полисахариды, при этом подвергаются значительно меньшей деградации и имеют большую студнеобразующую способность, по сравнению с вакуумным выпариванием [275].

Для концентрирования, очистки, и фракционирования пектиновых растворов широкое применение получила мембранная технология. Наиболее распространенными мембранными процессами являются баромембранные (обратный осмос, микро- и ультрафильтрация). Движущей силой при этом является разница давлений, возникающая по разные стороны мембраны. Малый размер пор мембран, предназначенных для удерживания мелких частиц, вызывает необходимость использования высокого давления. В зависимости от размера пор баромембранные процессы разделяют на: фильтрацию (размер пор > 10 мкм), микрофильтрацию (размер пор 0,1-10,0 мкм, давление 0,1 МПа), ультрафильтрацию (размер пор 3-10 нм, давление 0,1-2,0 МПа), обратный осмос (размер пор 0-3 нм, давление 1-25 МПа) [276].

Существует классификация, разделяющая мембранные процессы по молекулярной массе частиц, пропускаемых мембраной. Например, при ультрафильтрации мембраны способны удерживать частицы с молекулярной массой 300-300000 Да. Данная классификация является основой калибровки промышленных мембран [276].

Установлено, что применение мембран полволоконного типа ВПУ-15 для очистки и концентрирования свекловичного раствора-гидролизата, полу-

ченного методом кавитации, позволяет эффективно концентрировать пектиновый раствор без потери основных свойств целевого продукта [277].

Концентрирование методом ультрафильтрации возможно проводить до 5-6%-ного пектинового раствора. Чистота продукта при этом составляет не менее 90% [172].

К недостаткам метода ультрафильтрации относится короткий срок эксплуатации мембран, изнашиваемых из-за образования осадка на мембранной поверхности и в порах, а также низкая степень возможного концентрирования, не превышающая 20 - 35% для гидрофильных веществ и 50 - 60% для гидрофобных.

По сравнению с физико-химическими методами очистки пектиновых растворов-гидролизатов таких, как коагуляция, сорбционные методы и др, ультрафильтрация обладает рядом преимуществ, так как не требует применения химических реагентов, температуры, не вызывает энергетических расходов. Энергия при мембранных процессах требуется лишь для создания давления и обеспечения циркуляции раствора. Пектиновые полисахариды, полученные с применением метода ультрафильтрации, обладают хорошими эксплуатационными свойствами и высокой степенью чистоты. Так как осаждение пектиновых полисахаридов из раствора-гидролизата, в основном, производится двух- трёхкратным количеством спирта [278], применение метода ультрафильтрации позволяет существенно сократить его затраты, что приводит к снижению себестоимости целевого продукта.

1.7. Определение основного направления исследований

Пектиновые полисахариды были открыты в конце XVIII века. Изучением их строения и свойств занимались и занимаются многие учёные. За прошедшее время установлена важная роль пектиновых полисахаридов для жизнедеятельности растений. Доказано, что количество пектиновых полисахари-

дов, их структура и свойства зависят от вида сырьевого источника, от места и условий произрастания, сорта и степени зрелости растения. Экспериментально установлено, что природа сырья во многом определяет структуру, физико-химические параметры и свойства продуктов распада протопектина.

В зависимости от структуры различают следующие классы пектиновых полисахаридов: 1) гомогалактуронаны; 2) рамногалактуронан I; 3) рамногалактуронан II; 4) апиогалактуронаны; 5) ксилогалактуронаны; 6) кислые арабино-3,6-галактаны. В соответствии с принятой классификацией пектиновых полисахаридов продукты распада протопектина разделяют на: пектин, полигалактуроновую кислоту, пектовые кислоты, пектаты, пектиновые кислоты, пектинаты, протопектины.

Свойства пектиновых полисахаридов зависят от основных физико-химических параметров: содержания галактуроновой кислоты, степени этерификации и полимеризации, молекулярной массы и т.д. В зависимости от степени этерификации, пектины разделяют на высокометилованные (ВМ) ($СЭ > 50\%$) и низкометилованные (НМ) ($СЭ < 50\%$). ВМ пектины способны образовывать прочный студень и благодаря этому используются в пищевой промышленности. НМ пектины обладают комплексообразующей способностью и применяются в медицинской промышленности. СЭ и содержание свободных карбоксильных групп определяют и другие свойства пектиновых полисахаридов: растворимость, вязкость, сорбционную способность и др.

Помимо природы сырья, огромное влияние на качество пектиновых полисахаридов оказывает способ их получения, степень зрелости, подготовка сырья и способ выделения готового порошкообразного продукта. Существующие способы промышленного получения пектина можно разделить на: кислотный гидролиз, ферментализ, механохимия, воздействие электрического поля и др. Методы механохимии и воздействия электрического поля эффективны и приводят к увеличению выхода и сохранению высокого качества целевых продуктов, но требуют специфичного дорогостоящего оборудования.

Ферментативный способ гидролиза является одним из наиболее перспективных, так как протекает в мягком режиме, но широкого внедрения в производство он не получил из-за высокой стоимости и трудности получения ферментных препаратов. Перспективным, но малоизученным способом выделения пектиновых полисахаридов является гидролиз-экстракция в динамическом режиме.

Таким образом, наиболее широко распространённым и доступным является способ кислотного гидролиза. Для извлечения пектиновых полисахаридов из растительного сырья используют водные растворы минеральных (серной, соляной, азотной) и органических (лимонной, молочной, щавелевой) кислот, а также щёлочи, растворы солей в сочетании с повышенной температурой. При использовании органических кислот выход целевых продуктов снижается. Минеральные кислоты дают больший выход пектина, но серная и сернистая кислоты обладают высокой коррозирующей способностью.

Из всего многообразия сырьевых источников получения пектиновых полисахаридов, перспективным являются корзинки подсолнечника, так подсолнечный пектин обладает высокой комплексообразующей и сорбционной способностью и может широко использоваться в медицине, фармацевтике, косметологии в качестве основы для создания терапевтических систем нового поколения и веществ с собственной биологической активностью. Но корзинки и стебли подсолнечника содержат большое количество ионов кальция, затрудняющих процесс эффективного извлечения целевых продуктов и требующих длительного воздействия высокой температуры, сильных кислот или оснований на стадии гидролиз-экстракции. Ввиду данных особенностей, промышленное получение пектиновых полисахаридов из корзинки подсолнечника отсутствует.

Следующая после гидролиз-экстракции стадия очистки и концентрирования пектинового гидролизата влияет не только на качество целевых продуктов, но и на их себестоимость. Растворимую фракцию пектиновых поли-

сахаридов выделяют при помощи осаждения спиртом в соотношении 1:2 – 1:3. Концентрирование, естественно, снижает затраты осадителя. Оптимальным способом проведения данной операции является ультрафильтрация, позволяющая также очистить раствор-гидролизат от сопутствующих низкомолекулярных фракций и красителей.

Таким образом, анализ существующих технологий производства пектиновых полисахаридов позволил сделать вывод, что основным и наиболее эффективным способом получения продуктов распада протопектина растительного сырья является гидролиз-экстракция под воздействием растворов кислот. Наиболее приемлемым гидролизующим агентом при этом, по мнению многих авторов, является соляная кислота. Существующие методы проведения кислотного гидролиза обладают рядом недостатков, так как основаны на гидролиз-экстракции в закрытых системах, длительном воздействии температуры и агрессивной среды экстрагента, что приводит к деградации пектиновых макромолекул и потере основных свойств целевых продуктов. В связи с этим, необходимо комплексное исследование распада протопектина растительного сырья под воздействием кислотного катализатора и разработка способов получения пектиновых полисахаридов, основанных на сокращении продолжительности контакта проэкстрагированных пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Сбор и подготовка исходного сырья

Растительное сырьё: выжимки яблок, персиков, абрикосов, цитрусов, айвы, тыквы, свеклы, ревеня, кожуру цитрусовых и т.д. тщательно промывают дистиллированной водой при гидромодуле 1:20 для удаления сахаров и сопутствующих фракций. Операцию промывки повторяют 5-7 раз, после чего растительный материал подвергают сушке при 30-40°C. Корзинки подсолнечника (КП) после сбора урожая и отделения семян, высушивают при 30°C, затем измельчают (размер частиц 100 мкм). Высушенные КП трёхкратно промывают дистиллированной водой (гидромодуле 1:20) для удаления примесей. Подготовленные таким образом корзинки подсолнечника высушивают при 30-40°C.

2.2. Предварительная обработка растительного сырья

Очистка растительного сырья от жировосковых веществ. Высушенное растительное сырьё помещают в аппарат Сокслета и обрабатывают смесью гексан : спирт в течение 1-6 часов. По истечению заданного времени, полученные экстракты удаляют и заменяют на свежую смесь гексана и спирта. Данную операцию повторяют 4-5 раз. По окончании процесса экстракции, растворы удаляют из колбы и упаривают при помощи роторного испарителя. Полученные осадки и обработанное сырьё высушивают при 35°C [279].

Предварительную обработку корзинок подсолнечника проводят в статическом (СР) и динамическом (ДР) режимах. В СР спелые и крупные корзинки подсолнечника измельчают, промывают водой, помещают в раствор соляной кислоты (рН=1,2) или солей щелочных металлов в соотношении

сырьё : кислота 1 : 20 на необходимое время (от 2-х часов до суток) при 25°C при 35°C [266].

В динамическом режиме измельчённые и промытые корзинки подсолнечника помещают в экстракционную колонку, описание которой представлено в Главе 3, устанавливают скорость элюанта (от 2 до 6 мл/мин, в зависимости от количества сырья) и промывают раствором солей или кислот необходимой концентрации при 25°C [280].

После окончания процесса обработки, КП промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионов. Обработанные таким образом корзинки подсолнечника могут быть использованы для проведения гидролиз-экстракции непосредственно после очистки, или после высушивания при 35°C. Более подробно предварительная обработка сырья рассмотрена в последующих главах.

2.3. Методы гидролиз-экстракции растительного сырья

Гидролиз-экстракция протопектина растительного сырья в статическом режиме. Гидролиз-экстракцию подготовленного растительного сырья проводят, используя в качестве гидролизующего агента растворы кислот с требуемым значением pH, при температуре 85°C, гидромодуле 1 : 20, варьируя продолжительность процесса. Затем, раствор-гидролизат, отделяют от остатков клеточной стенки (КС), тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов. Остатки КС высушивают при 55-60°C. Экстракт охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют до pH=3,5 и разделяют на три фракции, условно названные микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС) [281].

Получение микрогеля. Раствор-гидролизат центрифугируют в течение 30 мин при 4000-7000 об/мин. Полученный осадок – полимер с сетчатой структурой отделяют от раствора, промывают 96%-ным спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивают при 35-40°C.

Получение пектиновых веществ. Высокомолекулярные компоненты, оставшиеся в центрифугате, осаждают добавлением двух – трёхкратного объёма спирта. Образовавшийся гель отделяют при помощи тканевого фильтра, промывают и высушивают способом, аналогичным для получения микрогеля.

Получение олигосахаридов. Оставшийся после отделения пектиновых веществ водно-спиртовой раствор последовательно перегоняют, отделяя спирт и воду. Образовавшийся осадок – олигосахариды (низкомолекулярные сахара – моно- и олигосахариды) высушивают в сушильном шкафу при температуре 40-50°C.

Гидролиз-экстракция протопектина в динамическом режиме. Измельчённое растительное сырьё, после равновесного набухания, помещают в экстракционную колонку, устанавливают скорость потока элюанта (от 3 до 6 мл/мин), температуру 85°C и проводят гидролиз-экстракцию в течение 60 минут [280, 282, 283]. После окончания процесса экстракции, остатки клеточной стенки, находящиеся в колонке, тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов, затем извлекают и высушивают при 55-60°C. Раствор-гидролизат после охлаждения до комнатной температуры, нейтрализуют до pH = 3,5 и разделяют на микрогель, пектиновые вещества и олигосахариды.

Непрерывное фракционирование продуктов распада протопектина. Раствор-гидролизат на выходе из экстракционной колонки последовательно собирают в отдельные ёмкости по 50 мл, получая, таким образом, 8-10 фракций, каждую из которых после нейтрализации разделяют на МГ, ПВ и ОС [280, 284, 285].

Гидролиз-экстракция растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления. Набухшее растительное сырьё помещают в автоклав, добавляют раствор гидролизующего агента (гидромодуль 1:20). Крышку автоклава плотно закрывают и запускают пар. Время гидролиза счи-

тывается секундомером с момента достижения температуры. Давление в автоклаве автоматически контролируется паровым инжектором (Паровой генератор MVA – 20D, США). Гидролиз-экстракцию проводят, варьируя температуру от 100 до 140°C, давление от 1 до 3 атм., продолжительность от 3 до 10 мин. [286, 287].

2.4. Метод концентрирования и очистки пектинового гидролизата

Нейтрализованный пектиновый раствор-гидролизат, после центрифугирования, помещают в мембранную установку и концентрируют в 2-5 раз. Для проведения диафильтрации концентрат разбавляют дистиллированной водой и вновь концентрируют на той же мембранной установке. В данной работе были использованы плоские ацетатцеллюлозные (УАМ-50, г. Владимир, РФ), полиамидные мембраны (Хийу Калур, Эстония, УПМ-100 Владимир, г. Владимир РФ), промышленные полуволоконные мембранные модули на основе полисульфона (АР-ПС 100-2,5, ГНУ Белоруссия, г. Минск.) и полиамида (ВПУ-100-2, Химволокно г. Мытищи, РФ), а также лабораторные полуволоконные модули (50KD, 400KD CrossFlow, США) [288].

2.5. Определение содержания кальция

в растительном сырье и пектиновых полисахаридах

0,5-1 г сухого растительного материала озоляют в муфеле со всеми предосторожностями, чтобы не допустить потери золы. Полученную золу заливают 1 мл ледяной CH_3COOH , переносят в мерные колбы на 25 мл, нейтрализуют 30%-ным раствором NaOH и доводят объём до метки водой. Количество щёлочи, необходимое для нейтрализации, определяют, предварительно разбавив водой 1 мл CH_3COOH , и нейтрализуя ее 30%-ной щёлочью или определяя рН на рН - метре. Растительный материал может быть разрушен также смесью HClO_4 и HNO_3 путём мокрого сжигания. Остаток переносят в мерную колбу и нейтрализуют [289].

Аликвотную часть раствора с содержанием Ca^{2+} около 5 мг помещают в колбу для титрования, прибавляют 14%-ный раствор КОН из расчета 1 мл на 20 мл испытуемого раствора и на кончике скальпеля – смесь мурексида с NaCl. Индикатор применяют в виде твердой смеси с хлоридом (1:100), так как растворы его малоустойчивы. Растворы мурексида окрашены в красно-фиолетовый цвет, в сильнощелочной среде – в сине-фиолетовый. Ионы кальция, реагируя с мурексидом, образуют красный комплекс, поэтому раствор в колбе для титрования окрашивается в розовый цвет. рН раствора не должен быть выше 11, так как в сильнощелочной среде собственная окраска слишком интенсивна, и поэтому трудно регистрировать конец титрования. Титруют раствор Трилоном Б (0,05М), приливая его из бюретки при постоянном перемешивании до фиолетовой окраски, которая появляется вследствие вытеснения кальция из его комплекса с мурексидом. Для того, чтобы легче зарегистрировать переход окраски, в качестве свидетелей используют раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и мурексид в щелочной среде, а также перетитрованный трилоном раствор кальция с мурексидом.

Расчет результатов анализа. Содержание ионов Ca^{2+} (%) рассчитывают по формуле (1) [289]:

$$X = \frac{A \cdot N \cdot V_1 \cdot 0,020}{C \cdot V_2} 100 \quad (1),$$

где А – количество Трилона Б, пошедшее на титрование, мл; N – нормальность трилона Б; V_1 – исходный объем анализируемого раствора, мл; V_2 – объём анализируемого раствора, взятый для титрования, мл; С – масса навески, г; 0,020 – значение миллиэквивалента кальция, г; 100 – коэффициент пересчета, %.

Для определения содержания ионов кальция в пектиновых полисахаридах, берут навеску 50 г, приливают 5000 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения. Раствор фильтруют, отбирают вытяжку объемом 50 мл, приливают 2,5 мл 2 н раствора NaOH, добавляют 30-40 мг

смеси индикатора мурексида с хлоридом натрия и титруют 0,05н раствором Трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски, не исчезающей в течение 2-3 минут. Титрование повторяют 2-3 раза и берут среднее значение [290]. Содержание ионов Ca^{2+} (%) вычисляют по формуле (1).

2.6. Определение галактуроновой кислоты и степени её этерификации

Перед проведением анализа проводят деметоксилирование пектиновых полисахаридов при комнатной температуре. К 0,5 мл раствора исследуемого образца с концентрацией 0,5 мг/мл приливают 2 мл 0,05н раствора NaOH, оставляют на 30 минут, добавляют 2 мл 0,05н раствора соляной кислоты. К 0,5 мл деметоксилированного раствора пектина добавляют 40 мкл 4М раствора сульфаминовой кислоты. В пробирки, помещённые в сосуд со льдом, по каплям осторожно приливают 2,5 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 прогревают до начала выделения сернистого ангидрида, затем добавляют 0,15 г химически чистой мочевины). Содержимое пробирок перемешивают, встряхивают в охлаждённой смеси и нагревают 15 минут на кипящей водяной бане, затем охлаждают в сосуде с водой и льдом в течение 60-90 минут. В пробирки добавляют по 80 мкл 0,5%-ного раствора метагидроксибифенила, оставляют на 3 минуты и перемешивают до появления окраски, стабильной в течении 10-15 минут. Измеряют оптическую плотность при 525нм [291]. Процентное содержание галактуроновой кислоты вычисляют по формуле (2).

$$X = \frac{a \cdot V \cdot V_2}{H \cdot V_1 \cdot 1000000} 100 \quad (2)$$

где a – содержание ГК в пробе, определённое по калибровочной кривой, мкг; H – масса навески, г; V – объём экстракта, полученного из навески, мл; V_1 – объём пробы, взятый для разведения, мл; V_2 – объём пробы, полученный после разведения, мл; 100 – коэффициент перевода в проценты; 1000000 – коэффициент перевода в граммы.

Определение степени этерификации пектиновых веществ. На аналитических весах взвешивают 50 мг пектина, смачивают этанолом, добавляют 20 мл воды и перемешивают на магнитной мешалке в течении 90-120 минут до полного растворения образца. Затем фильтруют аликвоту (10 мл), добавляют индикатор фенолфталеин и титруют 0,1 н раствором NaOH до перехода окраски в ярко-розовую [292]. По формуле (3) рассчитывают содержание свободных карбоксильных групп (кислотное число Кс):

$$K_c = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 0,0045}{0,1 \cdot q} 100 \% \quad (3)$$

где V_{NaOH} – объём раствора NaOH нормальности N, израсходованного на титрование пробы; q – масса образца пектинового полисахарида, содержащегося в аликвоте (1 мл 0,1н раствора NaOH соответствует 0,0045 карбоксильных групп).

К полученному раствору приливают точно 2,5 мл 0,1н раствора NaOH, плотно закрывают и оставляют на 2 часа для полного омыления. Избыток щелочи оттитровывают 0,1н раствором HCl. Параллельно проводят холостой опыт. Содержание этерифицированных карбоксильных групп (эфирное число Кэ) рассчитывают по формуле (4):

$$K_{\varepsilon} = \frac{N_{HCl}(V_{HCl} - V'_{HCl}V) \cdot 0,0045}{0,1 \cdot q} 100 \% \quad (4)$$

где V_{HCl} – объём раствора HCl нормальности N, израсходованного на титрование холостого опыта; V'_{HCl} – объём раствора HCl, израсходованного на титрование пробы; q – масса пектинового полисахарида, содержащегося в аликвоте, г.

Полученные растворы оттитровывают 0,1н раствором NaOH (V'_{NaOH}) и вычисляют степень этерификации по формуле (5):

$$C_{\varepsilon} = \frac{V'_{NaOH}}{V_{NaOH} + V'_{NaOH}} 100 \% \quad (5)$$

2.7. Определение молекулярной массы пектиновых полисахаридов.

Молекулярную массу пектиновых полисахаридов определяют методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [293]. Образцы пектинов растворяют в 0,05М растворе NaNO_3 до концентрации 1-2 мг/мл, в зависимости от вязкости раствора. Полученные растворы центрифугируют в течение 20 минут при 20000 об/мин и фильтруют при помощи мембранного фильтра (Millipore Millex – HN, 0,45 мкм). 0,1-0,2 мл полученного раствора вводят в хроматограф. Скорость потока элюанта при этом составляет 0,8 мл/мин. Для разделения пектинового биополимера используют две колонки, содержащие PL-Aquagel OH40 и PL-Aquagel OH40. Система доставки растворителя состоит из двухканального вакуумного дегазатора, насоса высокого давления (Waters 1515 Isocratic Pump), и автоинжектора (717 plus Autoinjector, Waters).

Молекулярная масса пектиновых полисахаридов определяется одновременно с помощью программного обеспечения ASTRA 5.3.4.13 (Wyatt Technology) и Breez (Waters) с использованием универсальной калибровки. ВЭЖХ колонки калибруются с использованием молекулярных стандартов Пуллулана (Showa Denko К.К., Japan) [293].

2.8. Определение моносахаридного состава пектиновых полисахаридов

Моносахаридный состав пектиновых полисахаридов определяют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [294, 295]. Пектиновые полисахариды подвергают гидролизу: 100 мг образца обрабатывают 2н раствором H_2SO_4 при 100°C в течение 7 часов.

Растворы-гидролизаты разбавляют водой и нейтрализуют 0,25М раствором гидроксида бария до pH 5-6. К образцам добавляют 2-дезоксид-глюкозу, как внутренний стандарт [294, 295]. Осадок фильтруют и промыва-

ют. Для омыления лактона уроновой кислоты к фильтрату добавляют водный раствор карбоната натрия с расчётом, чтобы концентрация последнего составила 0,01 моль/л. На роторном испарителе упаривают фильтрат при температуре 40°C, добавляют 3 мл дистиллированной воды. Сахара восстанавливают при помощи боргидрида натрия, затем разлагают его избыток на колонке, заполненной четырёхкратным объёмом смолы (КУ -2 или Dowex- 50H). Элюант высушивают на роторном испарителе при 40°C. К полученному остатку добавляют 5 мл метанола и вновь упаривают. Операцию повторяют трижды.

К полученным образцам добавляют смесь уксусного ангидрида и обезвоженного пиридина (1-2 мл) и перемешивают до полного растворения. Полученную смесь прогревают при 120°C в течение 60 минут, затем выдерживают 12 часов при комнатной температуре [294, 295]. Смесь вливают в 50 мл воды со льдом и оставляют на три часа. Затем полученные продукты реакции экстрагируют хлороформом и упаривают. Полученные осадки растворяют в метаноле.

Образовавшиеся ацетаты полиолов хроматографируют на колонке ХЕ-60 на хроматоне N-AW-DMCS (0,20 x 0,250 мм) при следующих условиях: температура термостата 200°C, температура испарителя и детектора 250°C, скорость газа-носителя гелия 30 мл/мин, водорода – 30 мл/мин, воздуха – 400 мл/мин [294, 295]. Проводят количественный анализ, используя метод внутреннего стандарта. Концентрацию каждого компонента (C_i) определяют по формуле:

$$C_i \frac{S_i \cdot f_i \cdot M_{st}}{S_{st} \cdot M_m} 100 \% \quad (6),$$

где S_i – площадь пика компонента (i) анализируемой смеси; f_i – относительный поправочный коэффициент, определённый по отношению к стандарту; S_{st} – площадь пика стандарта; M_{st} , M_m – значение массы внутреннего стандарта и анализируемой смеси, соответственно.

2.9. Определение вязкости разбавленных растворов пектиновых полисахаридов

Навеску образца пектиновых полисахаридов растворяют в 1%-ном растворе КСl. При помощи центрифугирования со скоростью 7000 об/мин отделяют нерастворимую фракцию, которую затем высушивают, взвешивают и учитывают при расчёте концентрации полученного раствора. Измеряя время течения растворов различной концентрации (от 0,20 до 0,06 г/дл) в вискозиметре Уббелоде (время течения растворителя 55 сек.) при 25°С с точностью 0,1 сек., по полученным данным рассчитывают значения приведённой вязкости в зависимости от концентрации раствора. Далее, путём экстраполяции первого параметра к нулевой концентрации определяют значение характеристической вязкости [296].

2.10. Определение степени набухания, растворимости и зольности пектиновых полисахаридов

Навеску пектиновых полисахаридов в течение суток выдерживают в воде до равновесного набухания. Далее образцы помещают в центрифужную пробирку, снабжённую тефлоновой сеткой, при помощи центрифугирования со скоростью 5000 об/мин, отделяют межфазную воду. Образцы снова высушивают, взвешивают и по формуле (7) рассчитывают степень набухания [296]:

$$S = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \quad (7),$$

где W_0 масса сухого образца; W_1 -масса набухшего образца

Метод определения влажности. Образцы пектиновых полисахаридов в открытом бюксе помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре $98 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Бюксы охлаждают в эксикаторе в течение 20-30 минут перед каждым взвешиванием. Первое взвешивание осу-

ществляют через 180 минут, последующие – с интервалом 60 минут до стабилизации значений массы образцов. Погрешность взвешивания составляет не более $\pm 0,0002$ г.

Массовую долю влаги (W , %) рассчитывают по формуле (8), принимая за результат среднее арифметическое значение двух параллельных измерений. При этом допускаяемое абсолютное расхождение между взвешиваниями не должно превышать 0,5% ($P= 0,95$) [297]:

$$W = \frac{m - m_0}{m} \cdot 100 \% \quad (8),$$

где, m – исходная масса образца, г ; m_0 - масса высушенного образца, г;

Для определения растворимости пектиновых полисахаридов в колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают образец и наливают дистиллированную воду. Колбу помещают в термостат, устанавливают температуру $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, и включают мешалку. Через определённые интервалы времени отбирают необходимое количество полученного раствора, взвешивают и, затем, высушивают лиофильным способом. По формуле (9) рассчитывают значение растворимости пектиновых полисахаридов:

$$P = \frac{M_1}{M_2} \cdot 100 \% \quad (9),$$

где P - растворимость, %; M_1 – масса высушенного образца, г.; M_2 – масса раствора, взятого на анализ, г [298].

Для определения зольности пектиновых полисахаридов [299] 1 г образца помещают в предварительно доведённый до постоянного веса тигель, сжигают в муфельной печи и вновь взвешивают. Зольность рассчитывают по формуле:

$$Z = \frac{M_1}{M_2} \cdot 100 \% \quad (10),$$

где Z - зольность, % ; P_1 - масса вещества после сжигания, г; P_2 - масса вещества до сжигания, г [299].

2.11. Определение сорбционной активности пектиновых полисахаридов

К 50 мг исследуемого образца добавляют 3,0 мл раствора сорбата требуемой концентрации, 1 мл 1М буфера с необходимым значением рН, объём доводят дистиллированной водой до 5 мл. Содержимое ёмкости перемешивают и инкубируют при комнатной температуре. После окончания инкубации отбирают 2,5 мл пробы. Количество связавшегося сорбата вычисляют по формуле (11):

$$q=V(Q - C_f)/M, \quad (11)$$

где V - объём раствора в инкубационной ёмкости (л); Q - исходная концентрация сорбата (ммоль/л); C_f - равновесная концентрация сорбата; M – масса образца пектинового полисахарида (г).

Для определения концентрации ионов металлов в растворе применяют титриметрический (комплексометрический) метод [300]. Для оценки сорбционной ёмкости образцов по отношению к билирубину применяют биохимические методы [301, 302]. В инкубационную ёмкость помещают раствор билирубина с необходимой концентрацией, вносят навеску исследуемого вещества. После окончания инкубации, в надосадочной жидкости при помощи спектрофотометрического метода (длина волны 546 нм) определяют остаточное количество билирубина. Разницу между его начальной и конечной концентрацией в растворе принимают за количество связанного билирубина [301, 302].

Для исследования скорости протекания процесса сорбции, навеску исследуемого образца инкубируют при комнатной температуре и рН=5,0. Продолжительность инкубации для пектиновых полисахаридов, растворимых в воде, составляет от 15 сек. до 120 мин. Максимальное значение сорбционной ёмкости, зарегистрированной в процессе исследования, принимают за 100%, а количество связанных ионов сорбата выражают в процентах от максимальной сорбционной ёмкости.

Изучение зависимости сорбционной ёмкости от равновесной концентрации сорбата проводят при рН 6,0, продолжительности инкубации 120 мин., температуре 24°С. К исследуемому образцу добавляют 10 мл раствора сорбата при постоянном перемешивании. Диапазон концентраций, использованных в работе, приведён в Главе 5 настоящей работы. Полученные результаты обрабатывают при помощи уравнений связывания [303]:

1. Уравнение Лэнгмюра, позволяющее описать процесс сорбции на одинарном гомогенном слое сорбента с конечным количеством активных центров связывания:

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (12),$$

где q – сорбционная ёмкость; q_{\max} – максимальная сорбционная ёмкость; b – коэффициент аффинитета между сорбентом и сорбатом; C_f – остаточная концентрация металла в растворе.

При помощи данного уравнения определяется коэффициент q_{\max} , отражающий количество сорбционных центров в молекуле сорбента, активно взаимодействующих с сорбатом, и коэффициент b , указывающий на степень аффинитета между конкретным сорбентом и сорбатом. Для расчета параметров изотермы Лэнгмюра был использован метод линеаризации[303]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}}$$

2. Уравнение Фрейндлиха, применимое для описания процессов сорбции веществ на одинарном гетерогенном слое сорбента с неопределённым количеством активных центров связывания. Особенностью этой модели является невозможность расчета количества активных центров на единице связывающего агента. Уравнение расчёта Фрейндлиха выглядит следующим образом:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e,$$

где q_e – сорбционная емкость при данной равновесной концентрации; C_e – равновесная концентрация; K_F – коэффициент Фрейндлиха, отражающий количество и прочность образующихся связей между сорбатом и сорбентом; n – коэффициент, отражающий интенсивность течения сорбционных процессов.

Данная модель позволяет оценить прочность и скорость образования химических связей между сорбентом и сорбатом [303].

Для определения содержания тяжёлых металлов и токсинов в биологических образцах материал высушивают в термостате при 85°C до постоянной массы. Измельчённые навески переводят в раствор с помощью мокрого озонирования в смеси концентрированных кислот ($\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$, 2:1 об/об). Высушенный остаток растворяют в 0,1 н. HCl и используют для анализа металлов [300]. Определение активности аланинаминотрансферазы и аспартатамино-трансферазы в сыворотке крови проводят с помощью наборов реактивов «Биолахема-тест», определение содержания общего и прямого билирубина – используя стандартный набор «Билирубин – Витал» [304].

Расчёт коэффициентов уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха проводят с использованием программного обеспечения Microsoft Office for Windows, Excel, 2010. Для статистического анализа и обработки результатов исследования рассчитывают средние арифметические величины и ошибки средних арифметических. Оценку достоверности различия результатов экспериментальных наблюдений проводят в сравнении с контролем с применением t -критерия Стьюдента для малых величин ($n < 30$) [305, 306]. Для оценки результатов исследований с несколькими выборками используют метод однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с последующими проведением теста Tukey's [307, 308]. Уровень значимости считают достоверным при $p < 0,05$.

Глава 3. ГИДРОЛИЗ-ЭКСТРАКЦИЯ ПРОТОПЕКТИНА РАЗЛИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ

Возрастающая тенденция применения пектиновых полисахаридов в различных областях промышленности и медицины обуславливает необходимость поиска новых потенциально перспективных сырьевых источников и разработки эффективных технологий получения целевых продуктов с регулируемой структурой и свойствами. Решение данного вопроса позволяет рационально использовать сырьё (т.к. сырьём для получения пектиновых полисахаридов зачастую являются вторичные ресурсы пищевой промышленности), и удовлетворить потребности населения в биологически активных веществах и продуктах на их основе.

На качество и свойства пектиновых полисахаридов оказывают влияние, как происхождение сырьевого источника, его технологические и биохимические показатели, так и способ их получения. Поэтому для разработки новых методов получения пектиновых полисахаридов требуется детальное изучение как внутренних (вид, предварительная подготовка, срок и условия хранения растительного сырья), так и внешних факторов (продолжительность процесса гидролиз-экстракции, температура, значение рН и концентрация гидролизующего агента), влияющих на структуру, функциональные свойства, физико-химические и молекулярно-массовые параметры целевых продуктов [309].

Процесс получения пектиновых полисахаридов включает ряд стадий, к которым относятся:

- подготовка растительного сырья;
- гидролиз-экстракция протопектина;
- отделение раствора-гидролизата от остатков клеточной стенки растительного сырья;
- очистка пектинового раствора-гидролизата;
- выделение водорастворимой фракции пектиновых полисахаридов из очищенного раствора-гидролизата;

- высушивание до порошкообразного состояния готового продукта;
- в некоторых случаях – модификация пектиновых полисахаридов.

Ключевой стадией в процессе получения пектиновых полисахаридов является гидролиз-экстракции. Именно от способа экстрагирования, от подбора параметров на данном этапе, зависит качество и свойства целевых продуктов. Учитывая данный факт, возникает необходимость в разработке эффективных способов получения пектиновых полисахаридов, обеспечивающих высокий выход продукта и сохраняющих его свойства.

Принцип существующих способов получения пектиновых полисахаридов заключается в обработке растительного сырья раствором гидролизующего агента для экстрагирования пектиновых макромолекул. Данный процесс является достаточно сложным и состоит из ряда параллельно протекающих стадий: гидролиз протопектина, экстрагирование пектиновых полисахаридов и др. При гидролизе протопектина в растительном сырье протекают реакции деацетилирования, деэтерификации и деполимеризации пектиновых макромолекул. От параметров гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья зависят основные физико-химические параметры пектиновых полисахаридов, такие как: содержание звеньев галактуроновой кислоты, моносахаридный состав, молекулярная масса, степень этерификации, метоксилирования и ацетилирования. В связи с этим при подборе технологического режима процесса получения пектиновых полисахаридов из клетки растений необходимо подобрать такие оптимальные условия, которые обеспечат максимально возможный выход пектина при высоком качестве целевого продукта.

Способ отделения пектинового раствора-гидролизата от остатков клеточной стенки (КС) также играет важную роль. Несовершенство данной стадии может снизить выход целевого продукта на 8-10 %, даже при высокой степени экстрагирования пектиновых полисахаридов (свыше 90%), т.к. значительная доля проэкстрагированных веществ остается в остатках КС. За стадией отделения пектинового раствора-гидролизата от сырья следуют этапы очистки и нейтрализации. Наиболее распространенным способом очистки

экстракта от нерастворимой фракции, не оказывающим влияния на качество целевого продукта, является центрифугирование или сепарирование. Для нейтрализации раствора-гидролизата существует два метода: добавление в пектиновый раствор щелочи или щелочных солей и обработка экстрактов ионообменными смолами. Первый способ зачастую приводит к трудностям снижения зольности пектиновых полисахаридов, а второй – к изменению физико-химических параметров целевого продукта. В связи с этим поиск оптимальных способов разделения, очистки и нейтрализации пектиновых экстрактов также актуален.

Стадия высушивания пектинового раствора-гидролизата включает два этапа: концентрирование и сушка экстракта. Обе операции требуют термообработки, влияющей на структуру и состав пектиновых полисахаридов, т.к. они являются термолабильными продуктами. Стадии процессов очистки и концентрирования пектиновых полисахаридов дают дополнительную возможность модификации и варьирования основных физико-химических параметров с целью получения целевых продуктов для пищевой и медицинской промышленности.

Таким образом, для разработки эффективных способов получения пектиновых полисахаридов необходимы комплексные исследования влияния факторов, начиная от подготовки сырья и заканчивая очисткой целевых продуктов.

3.1. Влияние вида сырьевого источника и способа получения на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов

Распад протопектина растительного сырья изучали в статическом, динамическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления. На принципе метода гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья в статическом режиме базируется большинство существующих способов получения пектиновых полисахаридов. Процесс при этом протекает в закрытых системах, при температуре 90-100°C, продолжительности 1-4 часов и непре-

рывном перемешивании. Данные условия статического режима обеспечивают экстрагирование значительного количества пектиновых полисахаридов, но при этом пектиновые макромолекулы, диффундировавшие из растительной клетки в раствор, подвергаются излишнему воздействию гидролизующего агента и температуры, что приводит к их деградации, ухудшению физико-химических параметров и потере основных свойств.

В данной работе метод гидролиз-экстракции в статическом режиме (СР), [281, 310] использовался в качестве эталона сравнения для оценки эффективности новых разработанных методов. Принципиальная технологическая схема, предложенная нами для получения пектиновых полисахаридов в статическом режиме, представлена на рисунке 8.

Сырьё подвергают гидролиз-экстракции в статическом режиме при температуре процесса 85°C, гидромодуле 1:20, продолжительность 60 минут и непрерывном перемешивании, затем, при помощи тканевого фильтра, отделяют остатки клеточной стенки (КС) от раствора-гидролизата. Далее раствор разделяют на три фракции, различающиеся по структуре, молекулярной массе и физико-химическим параметрам и условно названные: микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС).

Микрогель – водонабухающий полимер с сетчатой структурой отделяют при помощи центрифугирования при скорости 5000 об/мин, водорастворимые компоненты – пектиновые вещества отделяют осаждением трехкратным количеством этилового спирта. Упариванием остаточного раствора отделяют низкомолекулярные компоненты – олигосахариды. Суммарное содержание фракций для каждой фиксированной продолжительности гидролиз-экстракции, принимается за содержание протопектина (ПП) – нерастворимого комплекса, содержащегося в клеточной стенке [310].

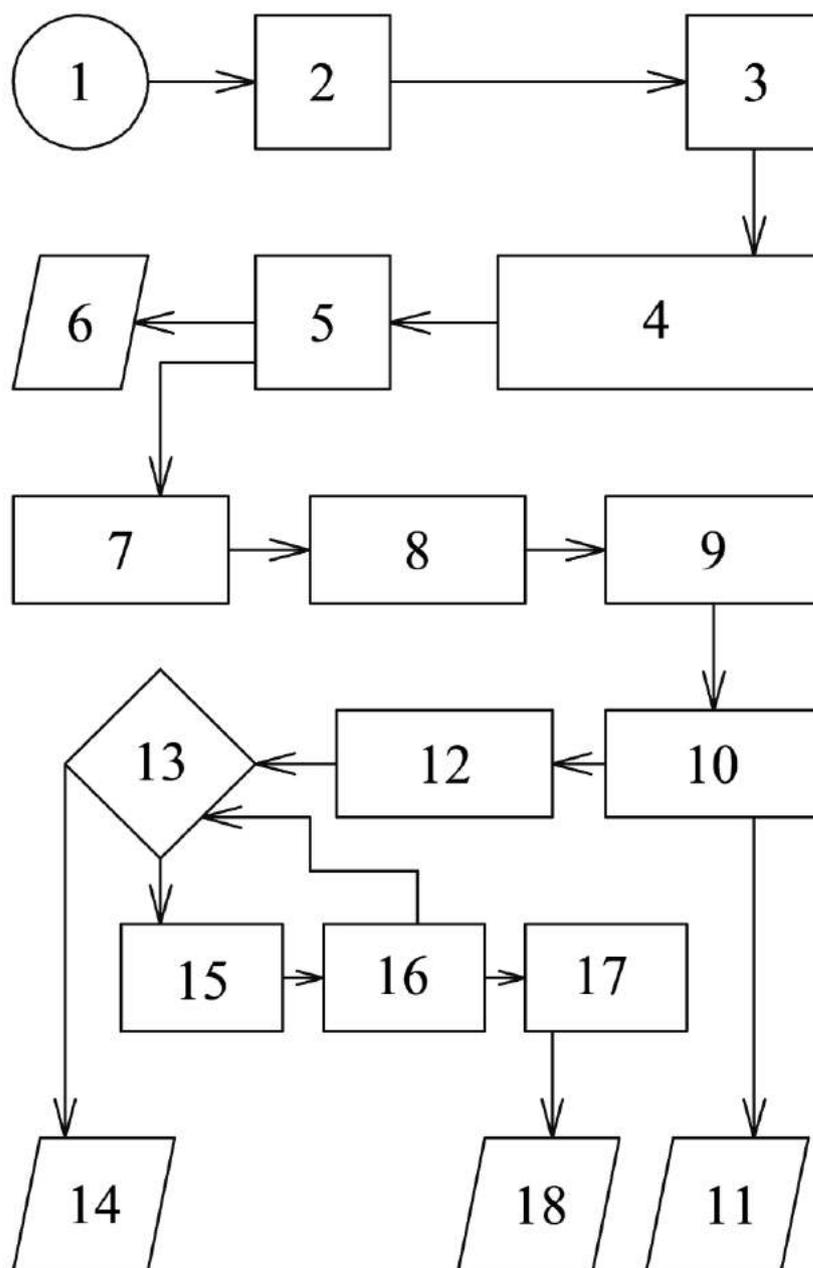


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья в статическом режиме.

1 – сырьё; 2 – высушивание сырья; 3 – измельчение сырья; 4 - гидролиз-экстракция в статическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, гидромодуль 1:20, продолжительность 60-180 мин., непрерывное перемешивание); 5 – фильтрация; 6 – клетчатка; 7 – раствор-гидролизат; 8 – нейтрализация до $\text{pH}=3,5$; 9 - нейтрализованный раствор-гидролизат; 10 – центрифугирование; 11 – микрогель; 12 – центрифугат; 13 – осаждение этанолом; 14 – пектиновые вещества; 15 – водно-спиртовой раствор; 16 – регенерация этанола; 17 – упаривание водного раствора; 18 – олигосахариды.

С целью сокращения продолжительности процесса гидролиз-экстракции был разработан метод гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления за короткий промежуток времени (МБЭ) [287]. Разработанная опытная установка, включающая автоклав и паровой генератор, представлена на рисунке 9.

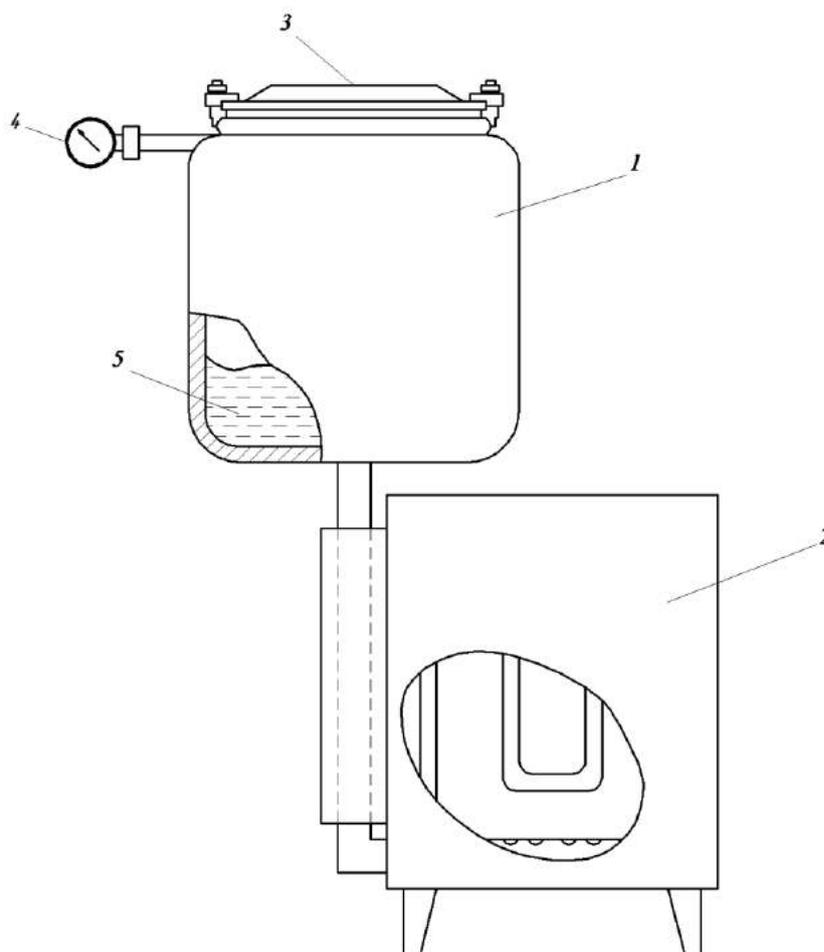


Рисунок 9 - Установка для проведения гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления. 1 – автоклав; 2 – паровой генератор; 3 – герметичная крышка; 4 – датчик давления и температуры; 5 – набухшее сырьё в растворе-гидролизате.

На рисунке 10 представлена предложенная нами принципиальная технологическая схема получения пектиновых полисахаридов под воздействием

высокой температуры и давления. Сущность метода заключается в следующем: равновесно набухшее растительное сырье, помещают в автоклав, добавляют гидролизующий агент с необходимым значением рН, герметично закрывают крышку и запускают пар. Крышку автоклава плотно закрывают и запускают пар. Давление в автоклаве автоматически контролируется паровым инжектором. Время гидролиза считывается секундомером с момента достижения температуры. Гидролиз при этом возможно проводить, варьируя температуру от 100 до 140°C, давление от 1 до 3 атм., продолжительность от 3 до 10 мин.

При этом воздействие температуры и давления обеспечивают высокий выход целевого продукта без применения сильных кислот. Экспериментально установлено, что оптимальное значение рН гидролизующего агента при этом составляет 2,0. А также, значительно сокращается продолжительность процесса гидролиз-экстракции с 60 до 3-10 минут.

Еще одной возможностью предотвратить деградацию пектиновых макромолекул из-за длительного контакта с гидролизующим агентом является своевременная изоляция проэкстрагированных молекул. С этой целью был разработан метод кислотного гидролиза в динамическом режиме (ДР) [280, 282]. Принципиальная технологическая схема получения пектиновых полисахаридов при данном методе, предложенная нами, представлена на рисунке 11.

Сущность метода заключается в следующем: набухшее растительное сырьё помещается в экстракционную колонку, снабженную нагревательным элементом (рис. 12). Сверху, с заданной скоростью, подается раствор гидролизующего агента с необходимым значением рН. После установления требуемой температуры, внизу колонки открывается кран, из которого со скоростью, равной скорости подачи гидролизующего агента, вытекает пектиновый гидролизат.

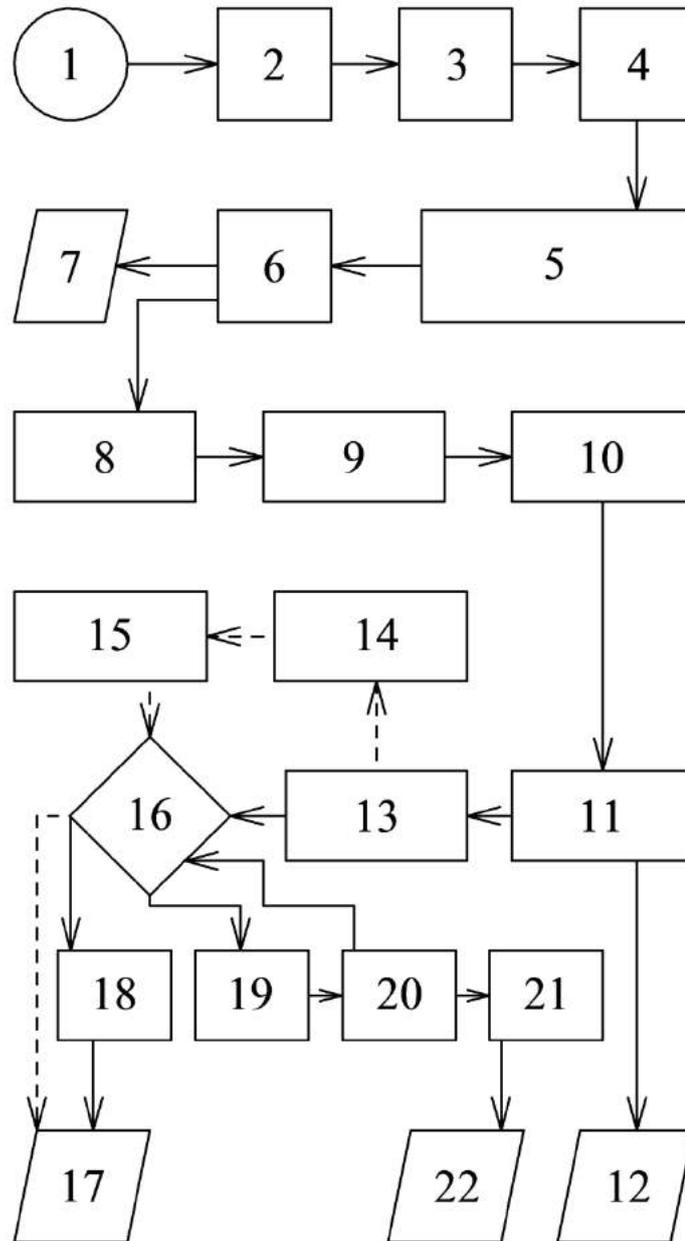


Рисунок 10 - Принципиальная технологическая схема получения пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления.

1 – сырьё; 2 – высушивание сырья; 3 – измельчение сырья; 4 – набухание сырья; 5 – гидролиз-экстракция под воздействием высокой температуры и давления ($T=100-140^{\circ}\text{C}$, $P=1-3$ атм., гидромодуль 1:20, продолжительность 3-10 мин.); 6 – фильтрация; 7 – клетчатка; 8 – раствор-гидролизат; 9 – нейтрализация до $\text{pH}=3,5$; 10 – нейтрализованный раствор-гидролизат; 11 – центрифугирование; 12 – микрогель; 13 – центрифугат; 14 – диа- ультра- фильтрационное концентрирование; 15 – концентрат; 16 – осаждение этанолом; 17 – пектиновые вещества; 18 – очистка пектинового геля 1%-ным солянокислым спиртом; 19 – водно-спиртовой раствор; 20 – регенерация этанола; 21 – упаривание водного раствора; 22 – олигосахариды.

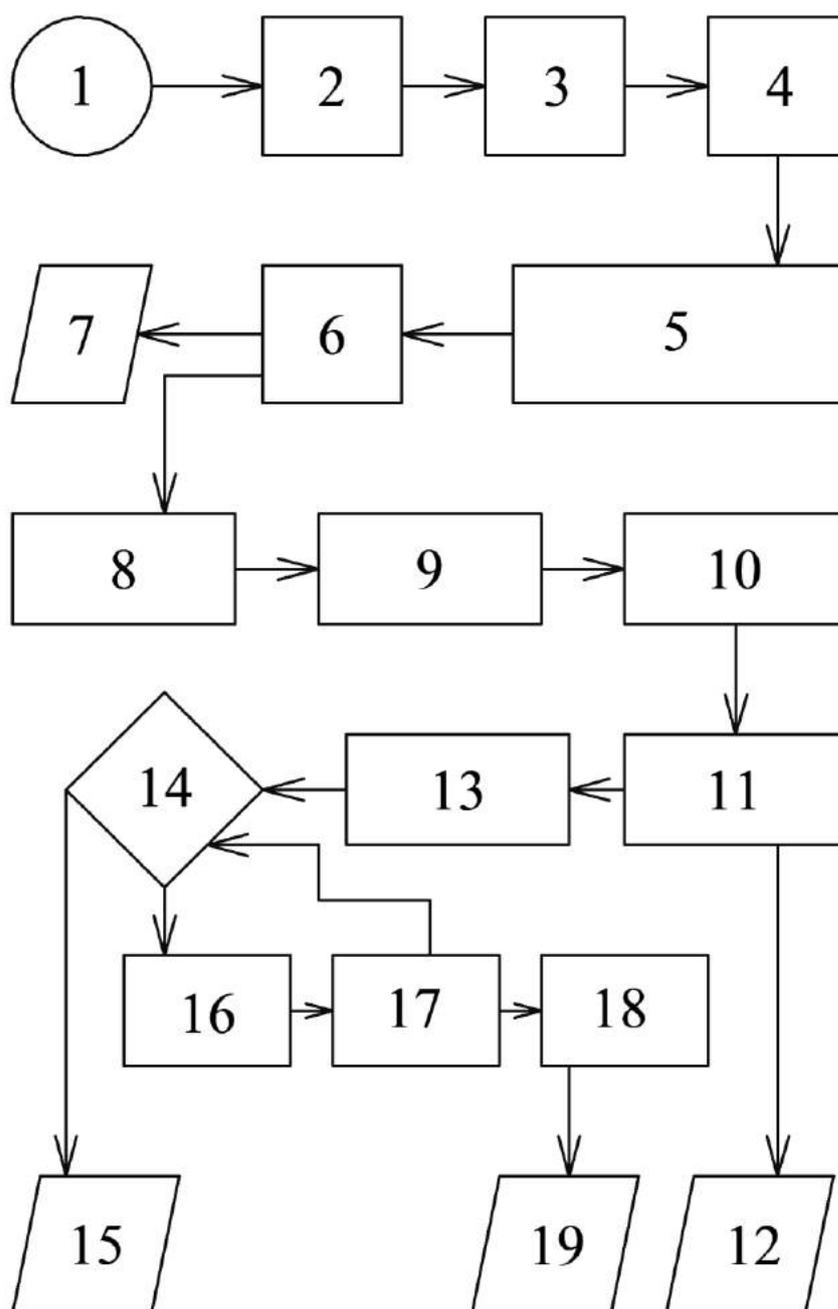


Рисунок 11 - Принципиальная технологическая схема получения пектиновых полисахаридов при гидролиз-экстракции в динамическом режиме.

1 – сырьё; 2 – высушивание сырья; 3 – измельчение сырья; 4 – предварительная обработка; 5 – гидролиз-экстракция в динамическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, скорость потока 6 мл/мин, продолжительность 60 мин.); 6 – фильтрация; 7 – клетчатка; 8 – раствор-гидролизат; 9 – нейтрализация до $\text{pH}=3,5$; 10 – нейтрализованный раствор-гидролизат; 11 – центрифугирование; 12 – микрогель; 13 – центрифугат; 14 – осаждение этанолом; 15 – пектиновые вещества; 16 – водно-спиртовой раствор; 17 – регенерация этанола; 18 – упаривание водного раствора; 19 – олигосахариды.

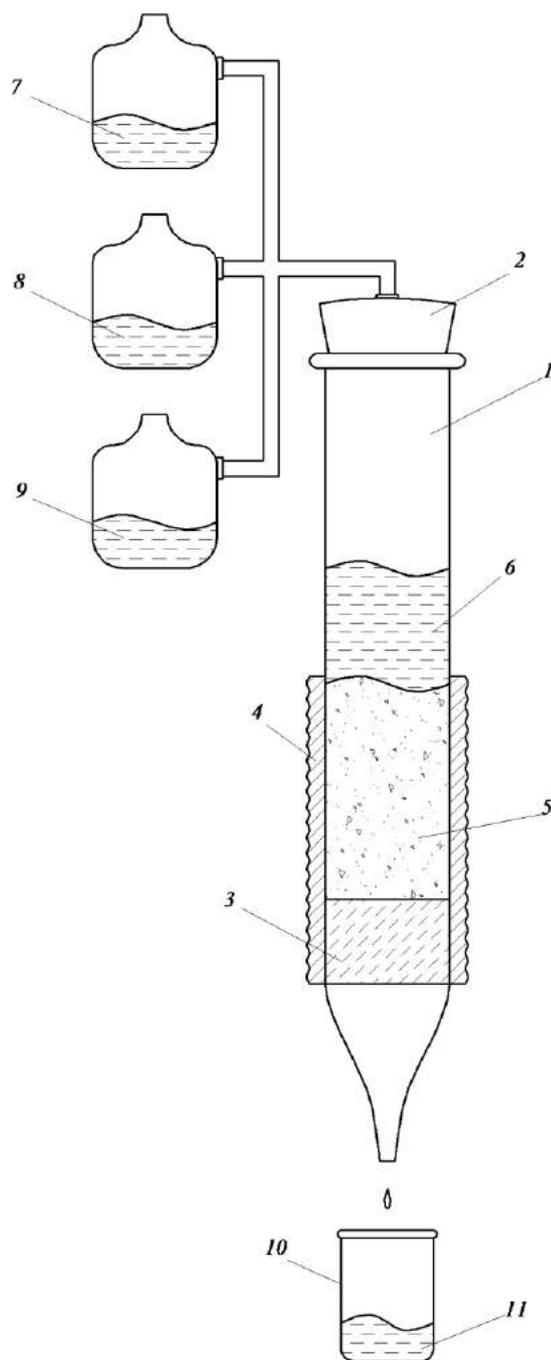


Рисунок 12 - Схема установки для проведения гидролиз-экстракции в динамическом режиме. 1 – экстракционная колонка; 2 – пробка; 3 – фильтр; 4 – нагревательный элемент; 5 – набухшее сырье в растворе-гидролизате; 6 – гидролизующий агент; 7, 8, 9 – сосуды с растворами для предварительной обработки, гидролиз-экстракции и промывки; 10 – емкость для сбора экстракта; 11 – пектиновый раствор.

Содержание протопектина в различном растительном сырье, зависит не только от источника получения, но и от способа (табл. 2). Для большинства сырья, суммарный распад ПП значительно выше при гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления (МБЭ), по сравнению с другими методами, за исключением ревеня и корзинок подсолнечника. Метод гидролиз-экстракции в статическом режиме, чаще всего используемый для получения пектиновых полисахаридов, показал самую низкую эффективность.

Таблица 2

Сравнительные значения суммарного распада протопектина и клеточной стенки, при применении различных методов гидролиз-экстракции *

Сырьё	Суммарный распад протопектина			Клеточная стенка		
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР
ЯВ Г	42,50	54,20	48,20	57,50	45,40	51,80
ЯВ П	44,60	56,50	47,10	55,40	43,50	52,90
АбВ	44,00	80,00	57,30	56,00	20,00	42,70
Ай	38,70	73,40	49,60	61,30	26,00	50,40
АВ	48,10	57,30	54,38	50,60	42,67	45,62
ЛК	44,80	67,97	51,35	55,20	31,25	48,65
АК	34,41	76,65	64,60	64,48	20,33	34,90
Рв	48,50	50,00	52,36	51,50	50,00	47,64
Мн	34,60	49,84	44,83	65,40	50,16	55,17
ПрВ	45,20	54,84	49,84	54,80	45,16	50,16
Св	57,34	61,00	59,88	42,66	39,00	40,12
Ткв	77,14	89,36	82,62	22,86	10,64	17,38
КП	19,80	40,38	50,40	80,20	59,00	49,60

СР - T=85°C, гидромодуль 1:20, продолжительность 60 мин., непрерывное перемешивание; МБЭ - T=120°C, P=1,5 атм., гидромодуль 1 : 20, продолжительность 5 мин; ДР - T=85°C, скорость потока элюанта 6 мл/мин, продолжительность 60 мин.

Следует отметить, что все продукты распада протопектина являются ценными пищевыми волокнами, необходимыми компонентами питания человека. В частности, клетчатка, остающаяся после проведения гидролиз-экстракции, является ценным компонентом пищи [311]. Она препятствует выбрасыванию в кровь углеводов и понижает уровень холестерина и сахара. Суточная норма употребления в пищу клетчатки для взрослого человека по данным ВОЗ составляет 40 - 50 граммов. В настоящее время наблюдается рост ассортимента хлебо-булочной и мясо-консервной продукции, содержащей в своем составе клетчатку, полученную из растительного сырья. Содержание КС в сырьевых источниках также различно и находится в обратной зависимости от содержания протопектина (табл. 2). Четкой закономерности влияния того или иного метода на численные значения выходов микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов не наблюдается (рис. 13-15).

Из представленных фракций, наибольшую ценность представляют пектиновые вещества, так как, благодаря студнеобразующим и сорбционным способностям, область их применения необычайно широка. Употребление ПВ в качестве профилактической пищевой добавки способно оказать благоприятное действие на организм человека, снизить уровень холестерина, улучшить деятельность сердечно-сосудистой и пищеварительной системы. Профилактическая суточная норма поступления пектина в организм взрослого человека составляет 4-15 г. Пектин является эффективной основой для создания систем доставки лекарственных веществ контролируемого высвобождения. Совместное применение пектина с антибиотиками пролонгирует их действие и оказывает протекторное влияние на организм. Стабилизирующие свойства пектиновых веществ позволяют использовать их в качестве натуральной основы для производства различных кремов, масок и гелей в парфюмерной и косметической промышленности. И, конечно же, пектин незаменим в пищевой промышленности при производстве желеино-пастильных и кисломолочных изделий. Содержание пектиновых веществ в исследованном

сырье колеблется от 2,24 до 24,68% по отношению к массе сухого сырья (рис. 13). Наиболее высокий выход наблюдается у яблочных выжимок, цитрусов и корзинки подсолнечника. Также высокий выход характерен для нового вида сырья – ревеня скального. Для одного и того же вида сырья значения выхода колеблются в зависимости от метода получения. Метод гидролиз-экстракции в статическом режиме является наименее эффективным. Для КП, ЯВ Г, АбВ, АВ, Ткв и Мн наибольшее значение выхода достигается при методе быстрой экстракции, а для остального сырья – при применении метода кислотного гидролиза в динамическом режиме.

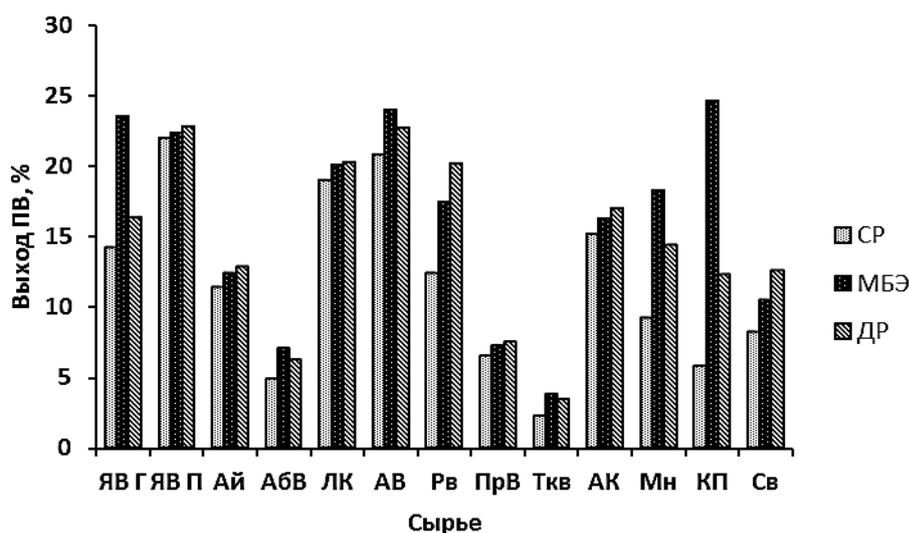


Рисунок 13 - Содержание пектиновых веществ в растительном сырье.

Низкомолекулярные вещества, остающиеся в водно-спиртовом растворе после отделения пектиновых веществ и условно названные – олигосахариды, также имеют важное практическое значение. Они являются перспективным классом пребиотиков, увеличивающих рост бифидо- и лактобактерий, сдерживая при этом развитие патогенных микроорганизмов. Также, малые размеры и способность к хемосорбции обуславливают их алкопротекторную активность. Выход ОС для всех сырьевых источников выше при методе быстрой экстракции, за исключением ревеня скального (рис. 14). Для данного сырья наблюдается более высокий выход олигосахаридов в статическом

режиме. В то же время, выход ПВ из стеблей и листьев ревеня скального выше в динамическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления. При этом, суммарный распад ПП остается практически неизменным, независимо от метода получения. Данный факт вызван, скорее всего, особенностью строения клеточной стенки ревеня скального и локализации в ней протопектина.

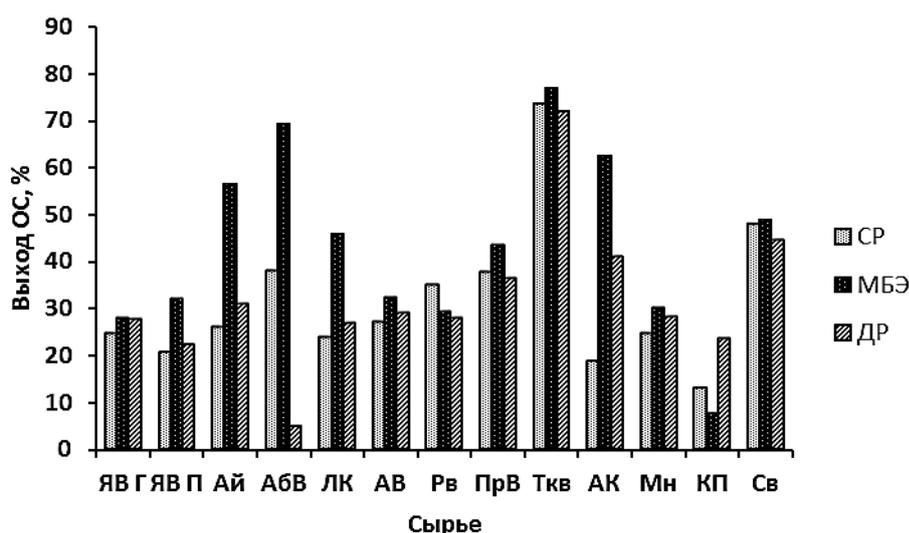


Рисунок 14 - Содержание олигосахаридов в растительном сырье.

Фракция, отделенная центрифугированием, представляет собой полимер с сетчатой структурой – микрогель, по своим свойствам сходна с пектиновыми веществами, но имеет высокое содержание ионов кальция, затрудняющих его растворимость. После их удаления микрогель может быть использован для тех же целей, что и пектиновые вещества. Для всех видов растительного сырья, за исключением тыквы, выход МГ значительно выше при гидролизе в динамическом режиме (рис. 15).

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод, что метод гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления, а также метод гидролиза в динамическом режиме позволяют увеличить выход ПВ, ОС и МГ. Но необходимо также установить, является ли воздей-

ствие факторов новых методов благоприятным для качества целевых продуктов.

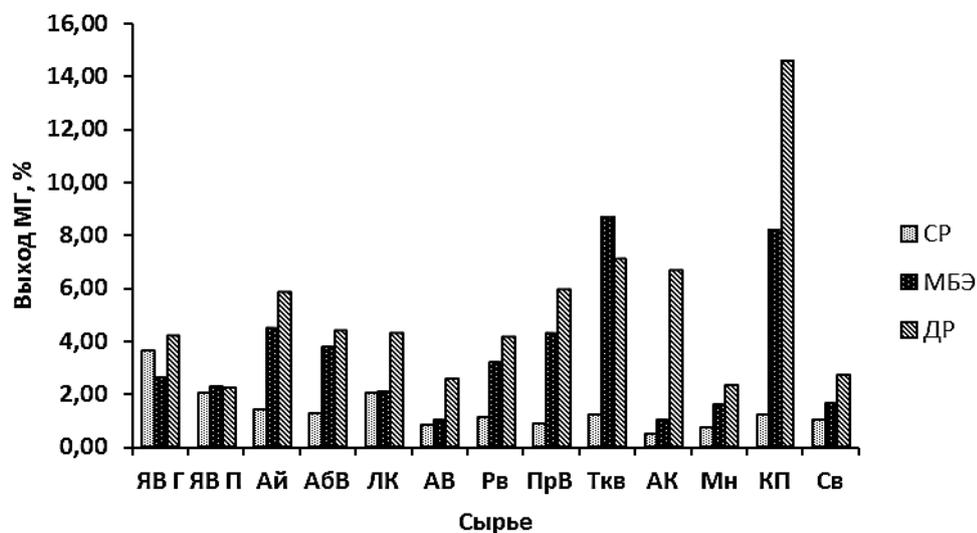


Рисунок 15 - Содержание микрогеля в растительном сырье.

Основными физико-химическими параметрами, определяющими свойства пектиновых полисахаридов, являются содержание звеньев галактуронозой кислоты (ГК), свободных (Кс) и этерифицированных карбоксильных групп (Кэ), степень этерификации (СЭ) и молекулярная масса (ММ). Согласно литературным источникам, воздействие высокой температуры и давления часто приводит к снижению содержания звеньев галактуронозой кислоты [312]. Но применение метода гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления, за счет сокращения продолжительности процесса экстрагирования, не оказывает неблагоприятного влияния на содержание ГК (табл. 3). А для выжимок тыквы и корзинки подсолнечника данный параметр существенно увеличивается. Применение метода кислотного гидролиза в динамическом режиме также позволяет оптимизировать содержание звеньев галактуронозой кислоты для всех видов сырья (табл. 3).

Степень этерификации является параметром, определяющим сферу применения ПВ. Пектиновые вещества со степенью этерификации, превышающей 50%, благодаря студнеобразующей и стабилизирующей способно-

сти применяются для производства желеино-пастильных изделий, мармелада, зефира, конфитюров, йогуртов, майонеза и т.д. ПВ со степенью этерификации менее 50% также способны к студнеобразованию, но в присутствии ионов кальция или других поливалентных металлов. Данные пектины используются в медицине и фармацевтике благодаря своей способности выводить из организма тяжёлые металлы, токсины и радионуклиды [313-317].

Таблица 3

Содержание звеньев ГК, степень этерификации и содержание балластных веществ в пектиновых веществах растительного сырья

Сырьё	ГК			СЭ		
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР
ЯВ Г	70,00	70,00	72,00	52,00	52,17	51,69
ЯВ П	49,80	50,40	64,20	71,59	68,60	71,59
АБВ	66,00	67,20	70,20	54,65	52,87	55,81
Ай	66,00	67,20	70,80	58,24	57,14	61,86
АВ	77,76	74,80	76,80	74,07	70,60	70,11
ЛК	72,24	74,40	75,60	76,74	74,42	77,11
АК	64,00	62,40	68,32	72,73	76,25	79,54
Рв	81,60	81,60	82,80	50,57	50,00	50,00
Мн	64,80	70,00	70,80	71,59	72,09	75,00
ПрВ	65,28	66,00	72,00	94,94	94,87	94,80
КП	56,40	74,00	64,20	34,12	26,67	40,96
Ткв	64,80	75,00	78,00	85,71	81,69	83,33
Св	75,60	78,00	81,60	40,23	36,78	39,02

В результате проведенных исследований установлено, что лимитирующим фактором, определяющим степень этерификации (табл. 3), количество свободных (рис. 16) и этерифицированных карбоксильных групп (рис. 17), является происхождение пектиновых веществ. Из исследованных веществ к

высокоэтерифицированным относятся все образцы, за исключением КП и Св. Метод получения при этом не оказывает сильного влияния на данные факторы (табл. 3, рис. 16-17).

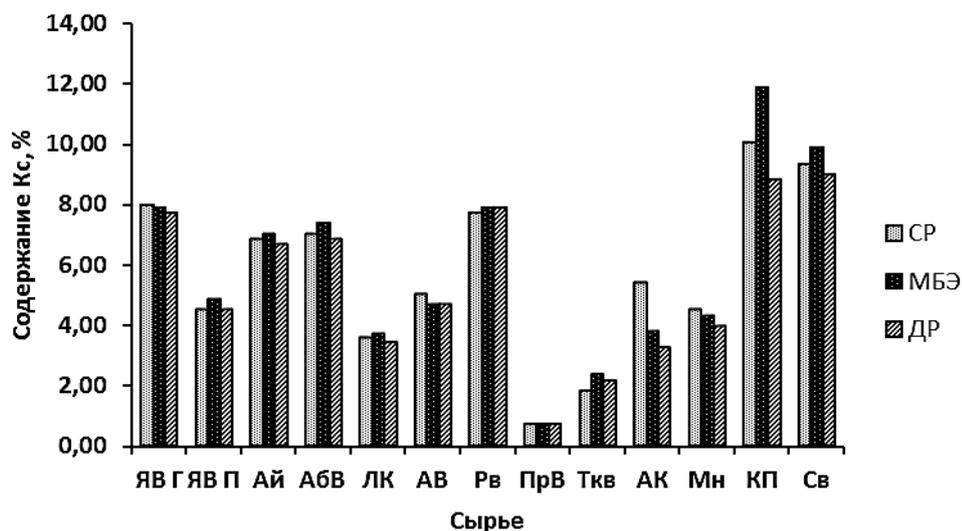


Рисунок 16 - Содержание свободных карбоксильных групп в пектиновых веществах, полученных различными методами.

В таблице 4 для образцов пектиновых веществ, полученных методами гидролиз-экстракции в статическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления приведены значения среднемассовой (M_w), среднечисленной (M_n) молекулярной массы (MM), z -среднее MM (M_z) и показатель полидисперсности (M_w/M_n), содержание агрегированной фракции (AG), определенные методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [293].

Анализ данных позволяет установить, что высокая температура и давление оказывают неоднозначное влияние на молекулярно-массовые характеристики полученных пектиновых веществ (табл. 4). Разница проявляется не только для различных сырьевых источников, но даже для сортов. Так, например, для ПВ яблочных выжимок сорта Графенштернское красное, полученных при высокой температуре, молекулярная масса более чем в два раза выше аналогичного образца, полученного при температуре $85^{\circ}C$.

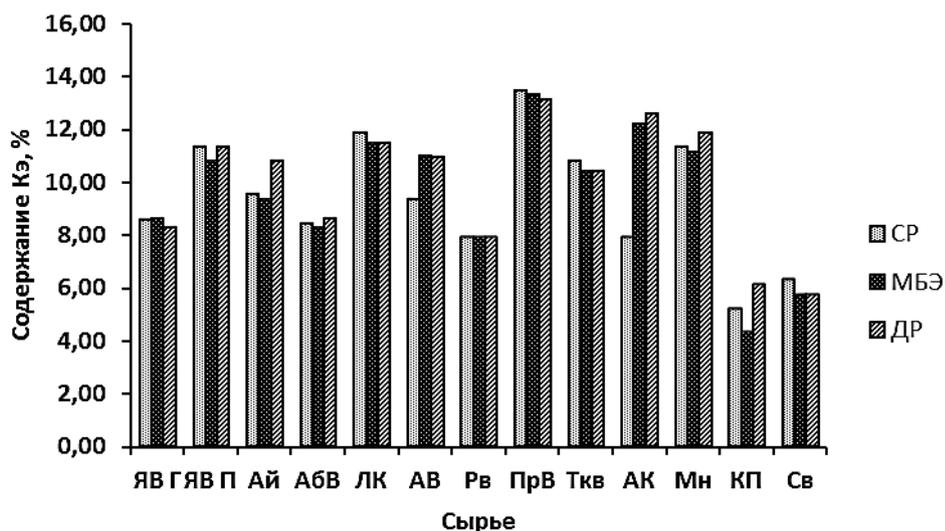


Рисунок 17 - Содержание этерифицированных карбоксильных групп в пектиновых веществах, полученных различными методами.

А для пектиновых веществ выжимок яблок сорта Первенец Самарканда, напротив, при низкой температуре экстрагируются вещества с более высоким значением молекулярной массы. Таким образом, четкой закономерности влияния процессов получения пектиновых полисахаридов на молекулярно-массовые параметры целевых продуктов не наблюдается, что требует дальнейшего изучения в этой области.

Существенно ухудшает качество пектиновых полисахаридов присутствие в них примесей – балластных веществ (БВ) (красителей, низкомолекулярных фракций, жирно-восковых веществ и т.д.). Для практического использования пектина необходима его очистка, что требует включения дополнительной операции в процесс производства. Из данных, представленных на рисунке 18 видно, что вещества, полученные под воздействием высокой температуры и давления, содержат максимальное количество примесей. Данная закономерность наблюдается для всех исследованных сырьевых источников. Поэтому в принципиальную технологическую схему получения пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления включена стадия очистки ПВ 1 % раствором солянокислого спирта.

Молекулярно-массовые характеристики пектиновых веществ,
полученных различными методами

Сырьё	Mw·e-3,kD		Mz·e-3, kD		Mw/Mn		АГ, %	
	СР	МБЭ	СР	МБЭ	СР	МБЭ	СР	МБЭ
ЯВГ	134,0	309,4	1133	4473	3,80	9,50	23,5	20,0
ЯВП	120,0	92,5	4743	1558	5,60	4,50	36,5	18,5
АБВ	114,5	718,0	755	12500	4,70	10,90	18,5	8,5
Ай	176,0	112,4	7309	613	4,35	2,80	25,0	8,5
Пр	243,8	65,5	2103	145	6,30	3,07	14,5	23,0
ЛК	107,8	82,3	267	387	2,89	9,31	18,5	16,0
Ткв	673,9	999,7	2069	4112	1,93	2,74	17,7	40,0
Рв	268,0	114,0	1479	338	4,80	2,30	26,5	49,0
КП	142,4	181,0	1793	1374	3,22	5,00	40,0	33,5

Наиболее чистые пектиновые полисахариды экстрагируются при гидролиз-экстракции в динамическом режиме. Содержание балластных веществ в них минимально, и включения дополнительной стадии очистки целевого продукта при данном методе не требуется (рис. 18).

Пектиновые полисахариды широко используются в медицине и фармацевтике благодаря своей сорбционной способности по отношению к ионам тяжёлых металлов, токсинов и радионуклидов. Попадая в желудочно-кишечный тракт, пектин образует гели. При разбухании масса пектина обезвоживает пищеварительный канал и начинает продвигаться по кишечнику. В ободочной кишке начинается его деметоксилирование. При этом освобожденный метанол всасывается и метаболизируется в муравьиную кислоту, которая выделяется из организма вместе с мочой. Полигалактуроновая кислота, которая образовалась из ПВ вследствие его деметоксилирования, соединяется с тяжелыми металлами, радионуклидами и токсинами. В результате этого

образуются нерастворимые соли, не всасывающиеся через слизистую ЖКТ и выделяющиеся вместе с калом [313-320].

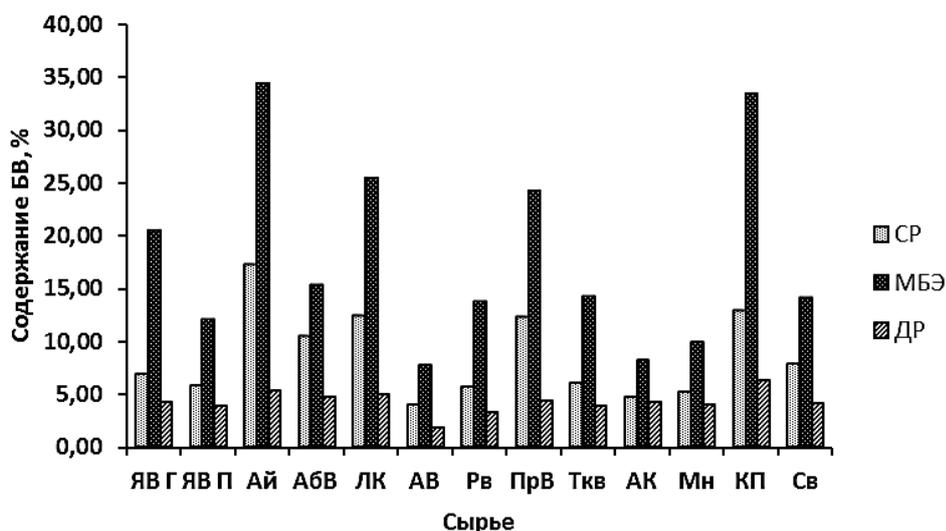


Рисунок 18 - Содержание балластных веществ в образцах ПВ, полученных разными методами.

Для исследования сорбционной активности по отношению к ионам меди и свинца были взяты образцы МГ и ПВ, полученные из корзинки подсолнечника, яблочных и персиковых выжимок, как наиболее различающиеся по физико-химическим параметрам. Препаратом сравнения служил активированный уголь. Установлено, что лучшую активность показали образцы МГ (табл. 5). При этом наибольшей сорбционной ёмкостью обладают МГ и ПВ, полученные из корзинки подсолнечника. Что касается метода получения, то оптимизировать сорбционную способность образцов позволяет метод гидролиза в динамическом режиме. Худшие результаты показали образцы, полученные под воздействием высокой температуры и давления (табл. 6).

Таким образом, применение новых методов получения пектиновых полисахаридов дают возможность оптимизировать выход и параметры целевых продуктов. Применение метода гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления позволит снизить энергозатраты при произ-

водстве. При гидролизе в динамическом режиме важной является возможность получения пектиновых полисахаридов повышенной степени чистоты, обладающих оптимальными параметрами и свойствами.

Таблица 5

Сорбционная ёмкость образцов МГ, полученных различными методами

q, мг/г	МГ КП			МГ ЯВ			МГ Пр			уголь
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	
Cu ²⁺	124,55	106,76	152,51	106,76	101,67	118,36	81,34	71,17	84,68	50,84
Pb ²⁺	550,62	500,94	645,84	190,44	161,46	226,3	219,42	124,2	298,08	149,04

Таблица 6

Сорбционная ёмкость образцов ПВ, полученных различными методами

q, мг/г	ПВ КП			ПВ ЯВ			ПВ Пр			уголь
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	
Cu ²⁺	86,42	81,34	96,59	66,09	63,55	76,24	38,13	35,59	78,8	50,84
Pb ²⁺	322,92	277,38	534,06	161,46	149,04	190,44	124,2	107,64	219,42	149,04

Тем не менее, остается невыясненным вопрос, как влияют параметры того или иного метода на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов. В связи с этим, необходимо детально рассмотреть процесс распада протопектина растительного сырья в статическом режиме, в потоке гидролизующего раствора и под воздействием высокой температуры и давления и оценить кинетические параметры каждого процесса. Решению этой задачи посвящены следующие разделы.

3.2. Гидролиз-экстракция растительного сырья

в статическом режиме

Статический режим кислотной гидролиз-экстракции лежит в основе большинства существующих способов получения пектиновых полисахаридов. Вне зависимости от природы растительного сырья, регулировать про-

цесс в статике, с целью получения целевых продуктов с заданными физико-химическими параметрами, возможно подбором гидролизующего агента, варьированием продолжительности экстрагирования, значения рН и гидромодуля. В связи с этим, возникает задача детально исследовать влияние данных факторов процесса гидролиз-экстракции в статическом режиме на выход и качество пектиновых полисахаридов.

Распад протопектина растительного сырья в статическом режиме изучали, используя в качестве гидролизующего агента растворы соляной кислоты с исходными значениями $pH_{исх} = 1,05, 1,2$ и $1,4$, при температуре $85^{\circ}C$, гидромодуле 1:20, варьируя продолжительность процесса от 15 до 180 минут. Отделение раствора-гидролизата от остатков клеточной стенки, разделение его на фракции МГ, ПВ, ОС, высушивание продуктов проводили по методикам, описанным выше.

На рисунках 19-24, в качестве примера, представлены численные значения суммарного распада протопектина и изменения выхода клеточной стенки в зависимости от продолжительности процесса для традиционных сырьевых источников – выжимок яблок сорта Первенец Самарканда, мандариновых корок, а также для потенциально перспективного источника пектиновых полисахаридов – ревеня скального. Аналогичные исследования были проведены для корзинки подсолнечника, выжимок тыквы, персика, абрикоса и т.д. Анализ полученных экспериментальных данных и данных, имеющих в литературных источниках [321-324], показывает, что распад протопектина в статическом режиме под воздействием кислотного катализатора протекает по схожей закономерности. Для всех исследованных видов сырья закономерность изменения значений суммарного распада протопектина остается схожей, вне зависимости от исходного значения рН гидролизующего агента.

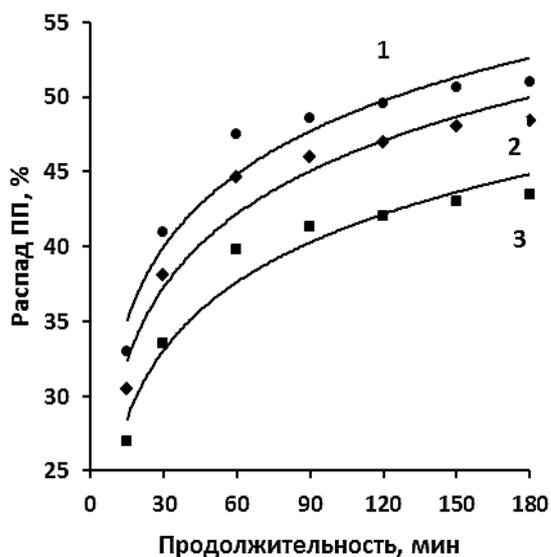


Рисунок 19 - Распад протопектина яблочных выжимок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при рН=1,05 (1); рН=1,2 (2); рН=1,4 (3)

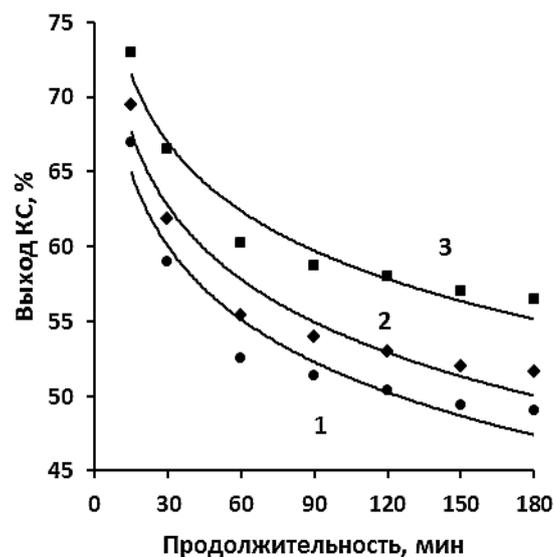


Рисунок 20 - Изменение массы яблочных выжимок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при рН=1,05 (1); рН=1,2 (2); рН=1,4 (3)

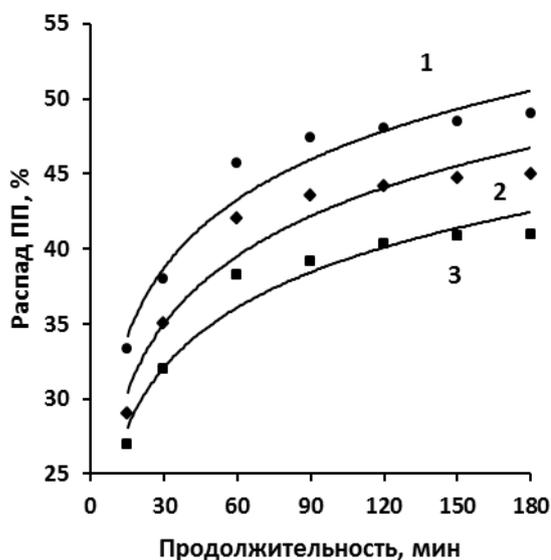


Рисунок 21 - Распад протопектина мандариновых корок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при рН=1,05 (1); рН=1,2 (2); рН=1,4 (3)

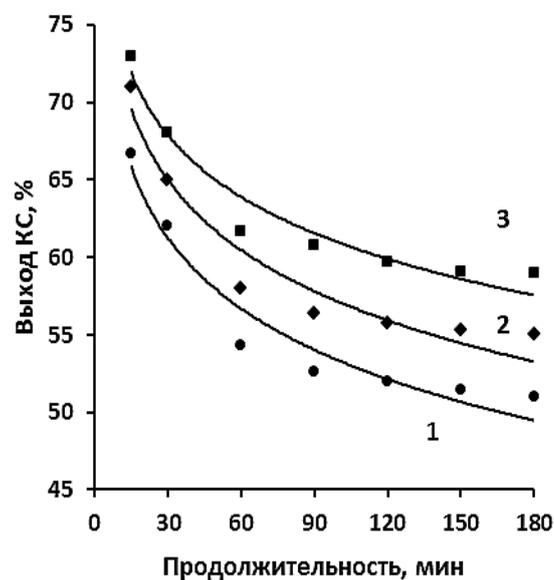


Рисунок 22 - Изменение массы мандариновых корок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при рН=1,05 (1); рН=1,2 (2); рН=1,4 (3)

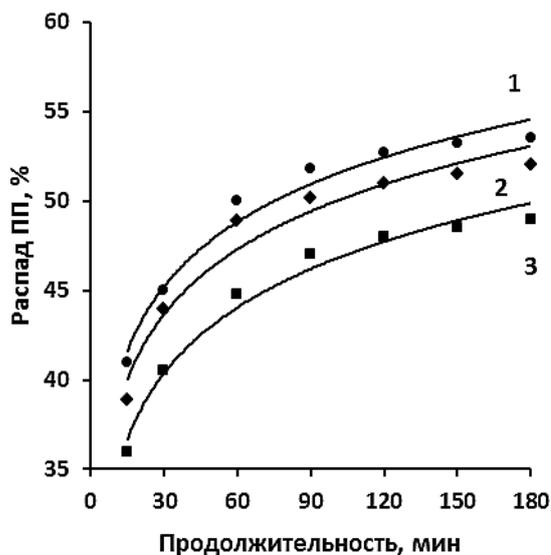


Рисунок 23 - Распад протопектина ревеня в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при $\text{pH}=1,05$ (1); $\text{pH}=1,2$ (2); $\text{pH}=1,4$ (3)

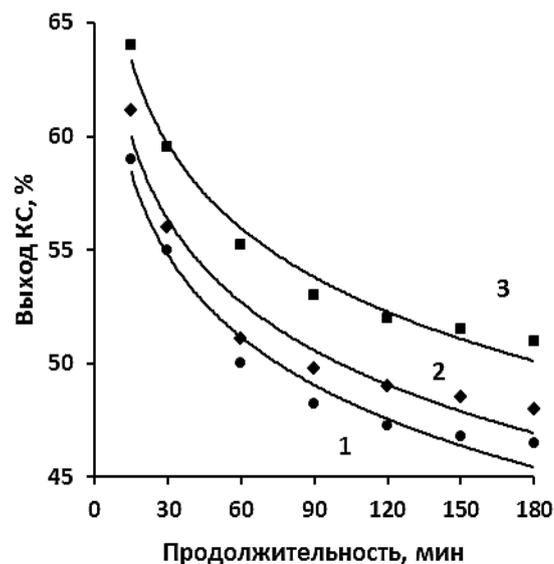


Рисунок 24 - Изменение массы ревеня в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при $\text{pH}=1,05$ (1); $\text{pH}=1,2$ (2); $\text{pH}=1,4$ (3)

Интенсивный распад протекает в период 15-90 минут, после чего несколько стабилизируется, достигая при 180-минутной экстракции 52% от исходной массы для яблочных выжимок, 49,0 – для мандариновых корок и 53,5% – для ревеня при исходном значении $\text{pH}=1,05$. Изменение массы клеточной стенки находится в обратной зависимости. При увеличении $\text{pH}_{\text{исх}}$ от 1,05 до 1,4, суммарное содержание полисахаридов снижается, а выход КС, соответственно, увеличивается.

Для всех видов сырья максимальные значения выходов фракций достигаются при $\text{pH}_{\text{исх}}$ гидролизующего агента 1,05 и 1,2 (рис. 25-33). Выход пектиновых веществ и олигосахаридов с увеличением продолжительности процесса возрастает (рис. 25-30). Для микрогеля такой закономерности не наблюдается. В кинетике выхода МГ для всех значений pH наблюдается один (ЯВ, Рв) или два максимума (Мн), что указывает на факт протекания последовательной реакции.

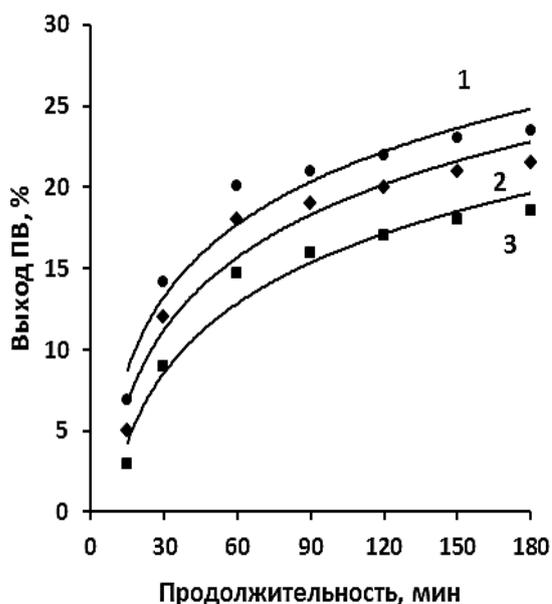


Рисунок 25 - Выход пектиновых веществ яблочных выжимок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

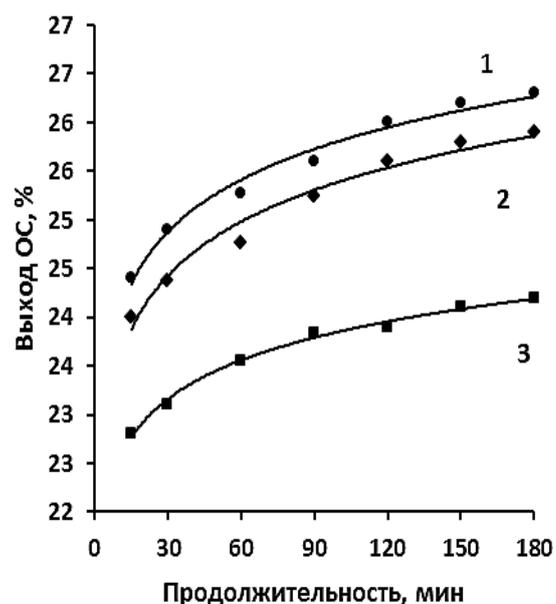


Рисунок 26 - Выход олигосахаридов яблочных выжимок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

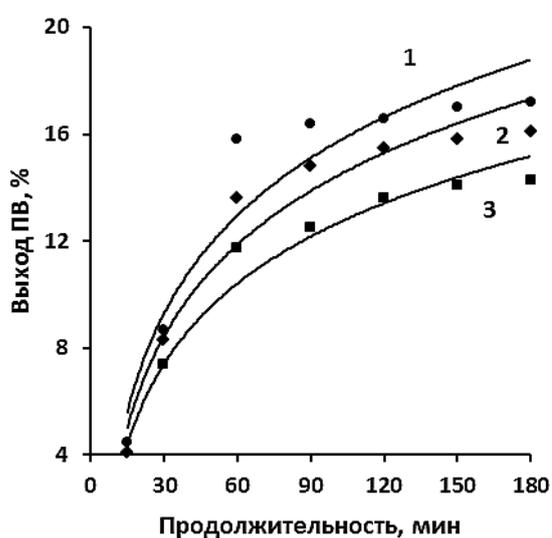


Рисунок 27 - Выход пектиновых веществ мандариновых корок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

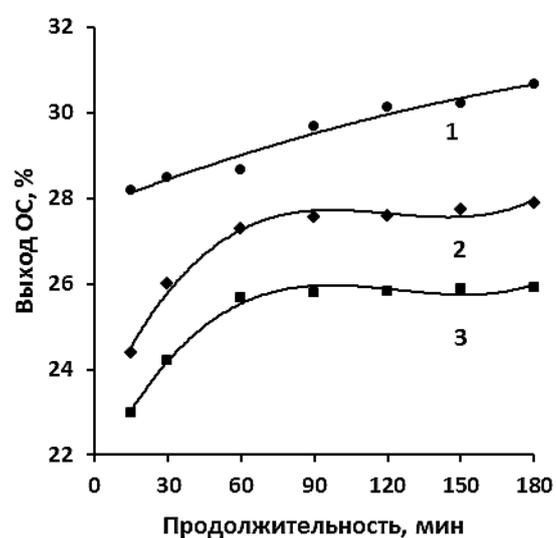


Рисунок 28 - Выход олигосахаридов мандариновых корок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

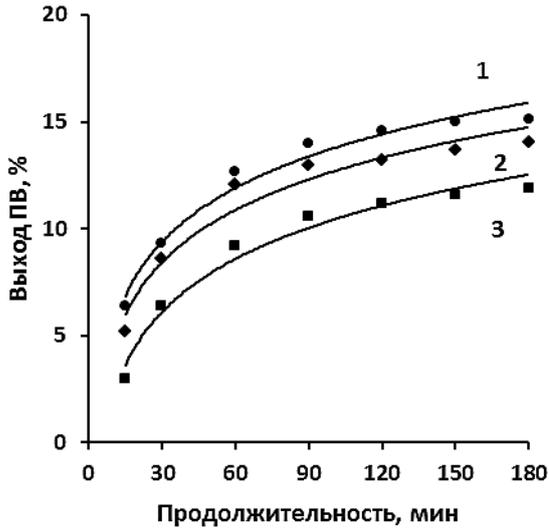


Рисунок 29 - Выход пектиновых веществ ревеня в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

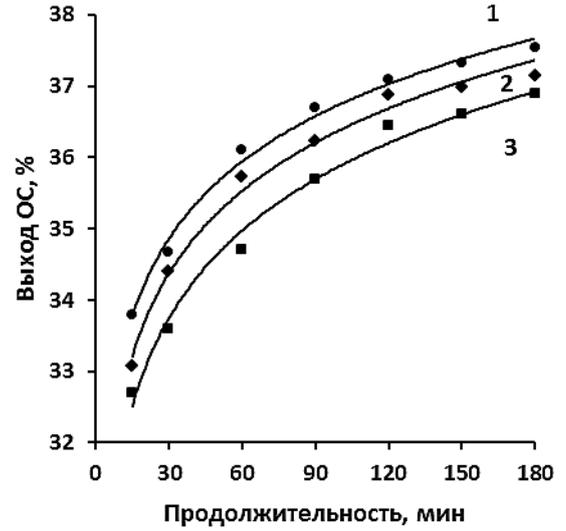


Рисунок 30 - Выход олигосахаридов ревеня в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3)

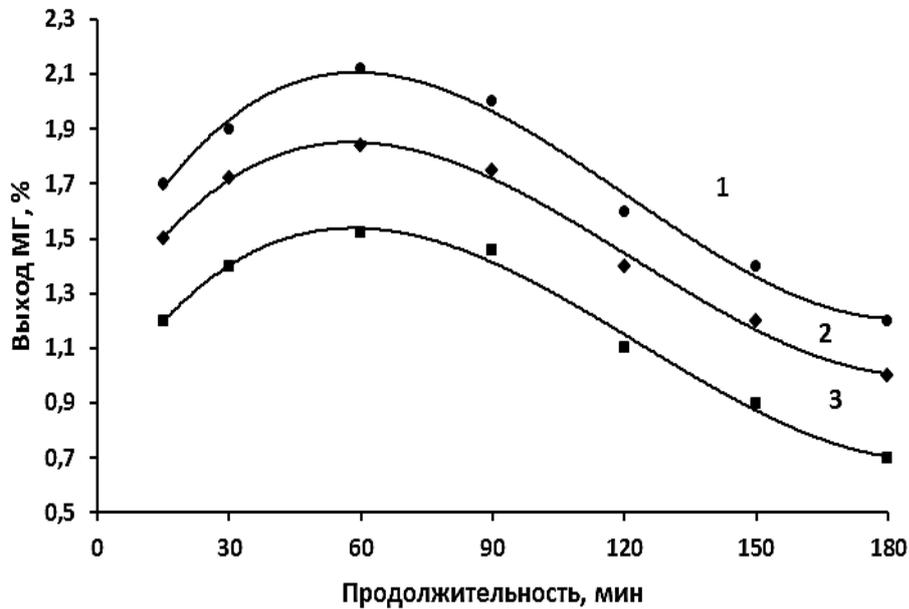


Рисунок 31 - Выход микрогеля яблочных выжимок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3).

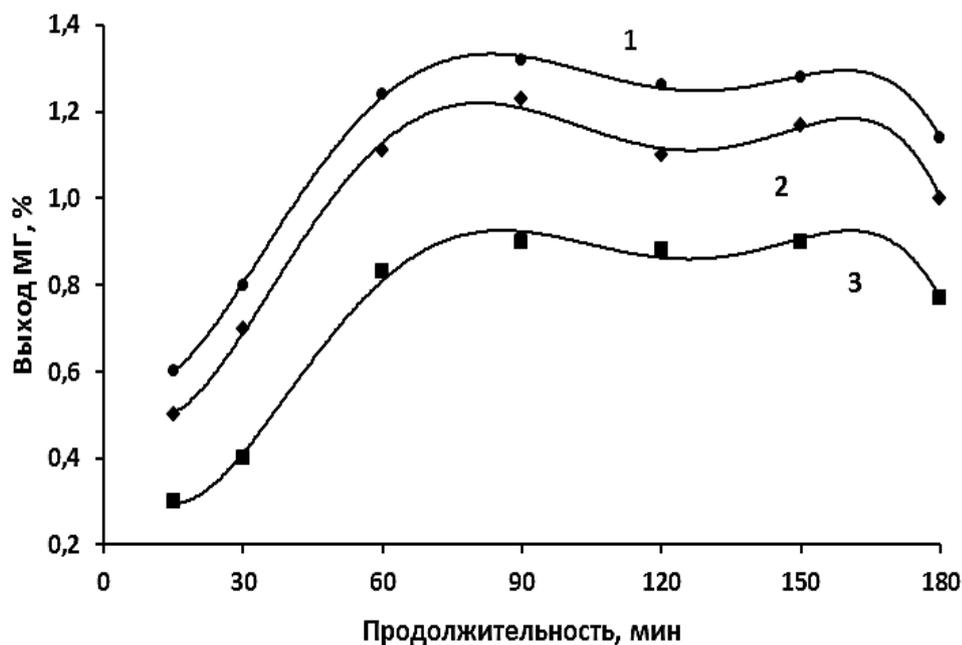


Рисунок 32 - Выход микрогеля мандариновых корок в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3).

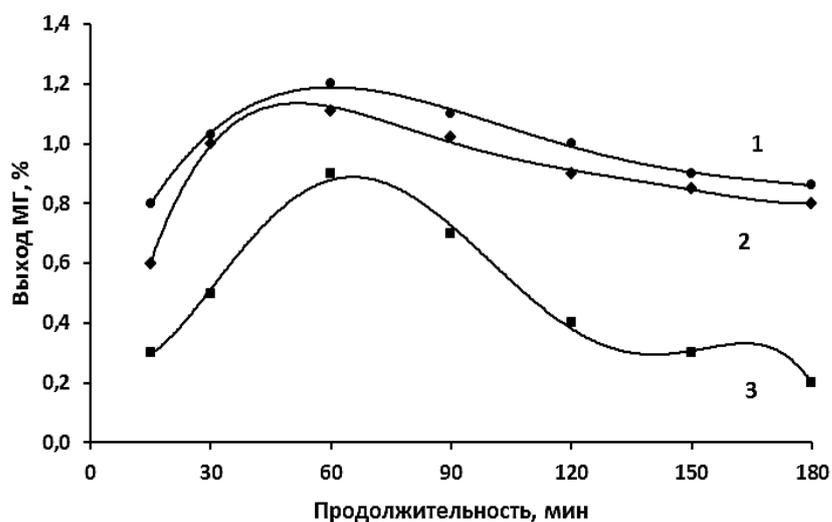


Рисунок 33 - Выход микрогеля ревеня в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции при pH=1,05 (1); pH=1,2 (2); pH=1,4 (3).

Для яблочных выжимок максимум приходится на 60-минутную экстракцию, для мандариновых корок – на 90- и на 150-минутную. Появление максимумом на кинетической кривой выхода микрогеля объясняется после-

довательным превращением протопектина в МГ и далее в пектиновые вещества и олигосахариды. На рисунках 34-40 представлена зависимость содержания остатков галактуроновой кислоты в МГ и ПВ от продолжительности процесса гидролиза при различных значениях $pH_{исх}$ гидролизующего агента. Содержание галактуроновой кислоты в микрогеле вначале увеличивается, достигая максимума при продолжительности гидролиз-экстракции протопектина около 60 минут, за исключением $pH_{исх}=1,05$. При данном значении pH максимум в данной области практически не проявляется. Затем, в промежутке 1,5-2,5 часов, для всех исследованных значений $pH_{исх}$ раствора, в кинетических кривых содержания ГК в микрогеле появляется ещё по одному максимуму. Содержание галактуроновой кислоты в пектиновых веществах непрерывно возрастает с увеличением продолжительности гидролиз-экстракции, но в кривых зависимости содержания ГК от времени наблюдаются несколько небольших максимумов и плато, подтверждающих схожесть последовательного процесса гидролиза звеньев ГК в МГ и ПВ.

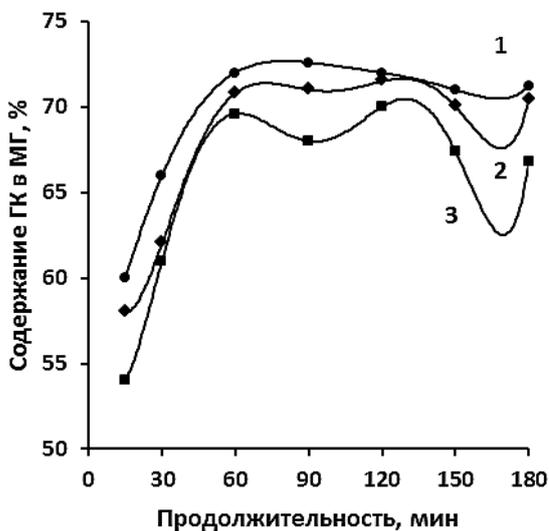


Рисунок 34 - Содержание ГК в МГ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина яблочных выжимок. $pH_{исх}=1,05(1)$; 1,2(2); 1,4(3)

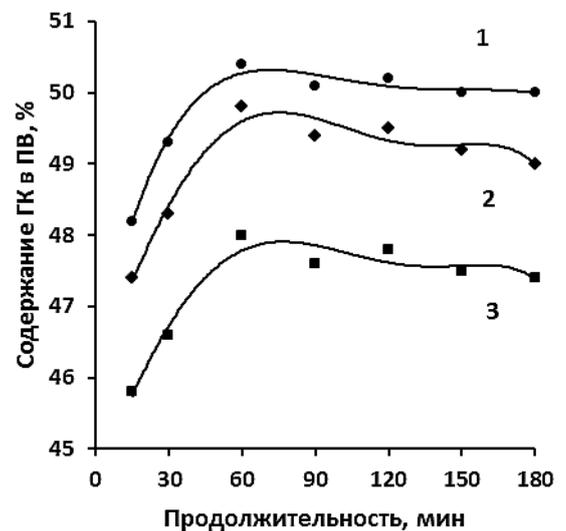


Рисунок 35 - Содержание ГК в ПВ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина яблочных выжимок. $pH_{исх}=1,05(1)$; 1,2(2); 1,4(3)

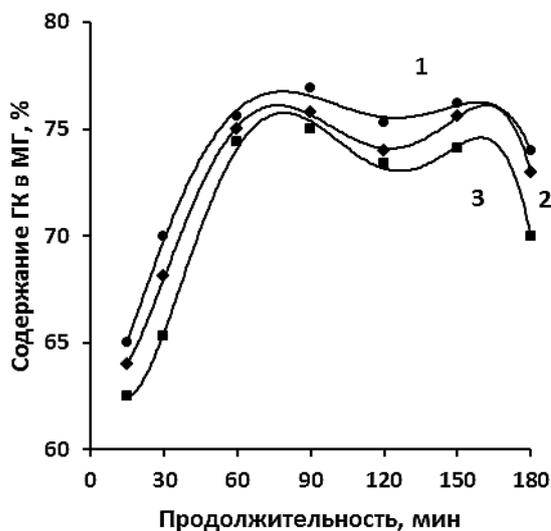


Рисунок 37 - Содержание ГК в МГ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина мандариновых корок. $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

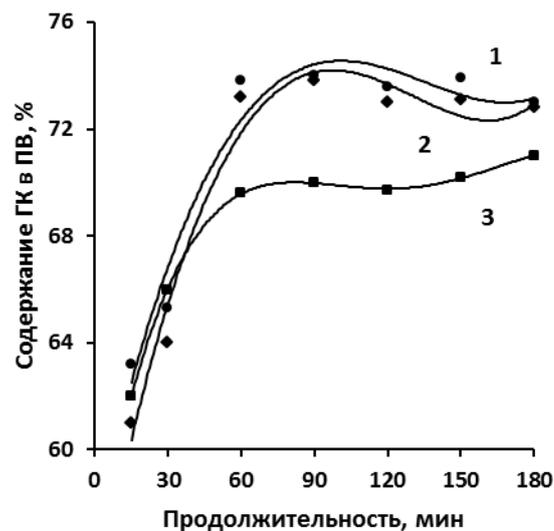


Рисунок 38 - Содержание ГК в ПВ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина мандариновых корок. $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

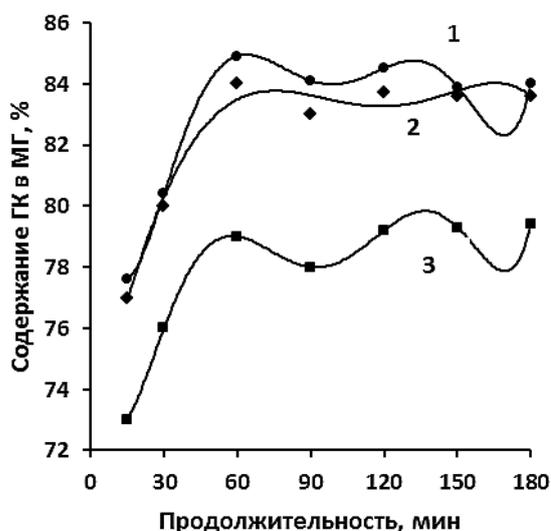


Рисунок 39 - Содержание ГК в МГ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина ревеня. $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

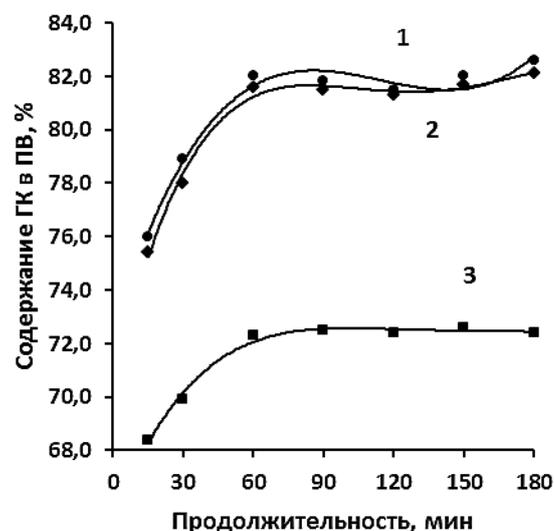


Рисунок 40 - Содержание ГК в ПВ при различной продолжительности гидролиз-экстракции протопектина ревеня. $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

Независимо от величины рН гидролизующего агента, гидролиз звеньев галактуроновой кислоты в протопектине описывается кинетикой последова-

тельной реакции и носит схожую закономерность, за исключением отличия в интервале продолжительности, при которой наблюдается максимум выхода ГК в продуктах распада ПП.

Максимальное значение степени этерификации звеньев галактурановой кислоты наблюдается у образцов микрогеля и пектиновых веществ, полученных при рН гидролизующего агента 1,05 и 1,2 (рис. 41-46). С увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции степень этерификации, как МГ, так и ПВ всех источников сырья возрастает.

Для выявления причин увеличения значения степени этерификации микрогеля и пектиновых веществ была исследована роль гидролизующего агента в процессе распада протопектина растительного сырья. Установлено, что процесс гидролиз-экстракции растительного сырья в статическом режиме протекает при постоянно изменяющемся значении рН среды.

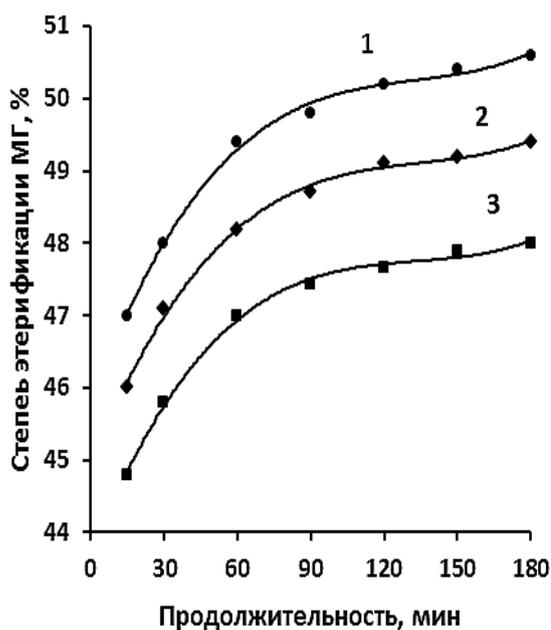


Рисунок 41 - Зависимость степени этерификации ГК в МГ яблочных выжимок от продолжительности гидролиза при рН_{исх} = 1,05(1); 1,2(2) и 1,4(3)

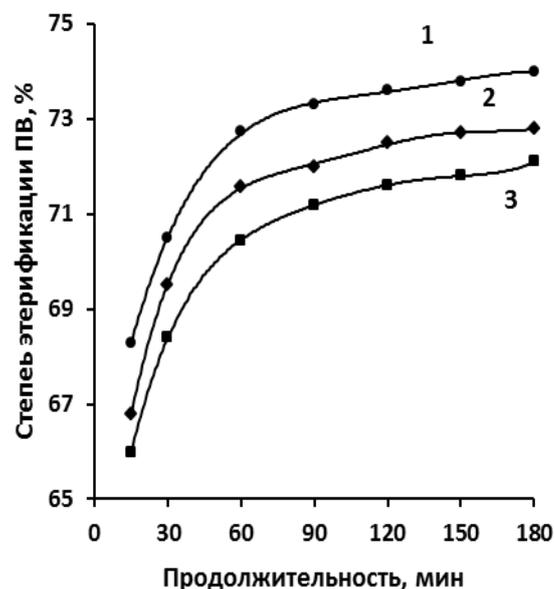


Рисунок 42 - Зависимость степени этерификации ГК в ПВ яблочных выжимок от продолжительности гидролиза при рН_{исх} = 1,05(1); 1,2(2) и 1,4(3)

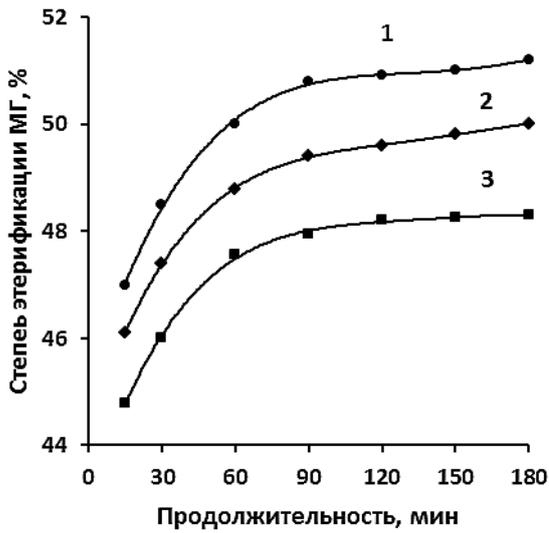


Рисунок 43 - Зависимость степени этерификации ГК в МГ мандариновых корок от продолжительности гидролиза при $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$ и $1,4(3)$

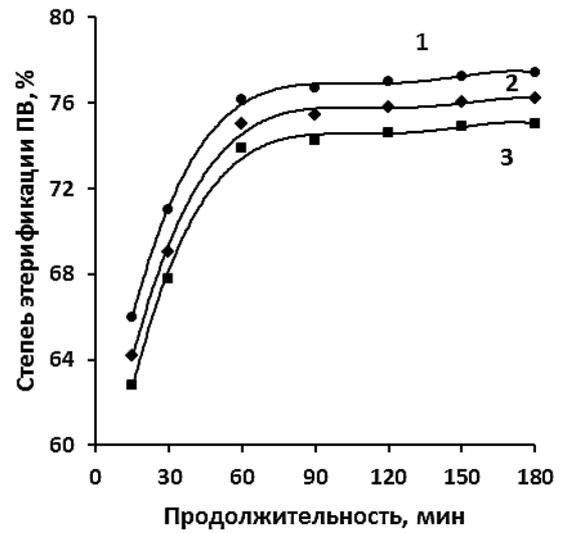


Рисунок 44 - Зависимость степени этерификации ГК в ПВ мандариновых корок от продолжительности гидролиза при $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$ и $1,4(3)$

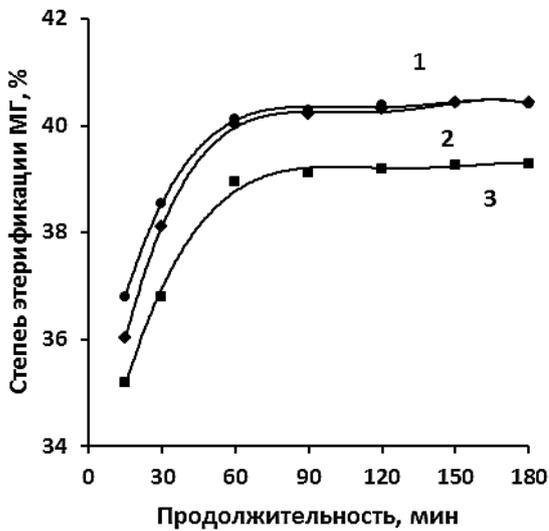


Рисунок 45 - Зависимость степени этерификации ГК в МГ ревеня от продолжительности гидролиза при $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$ и $1,4(3)$

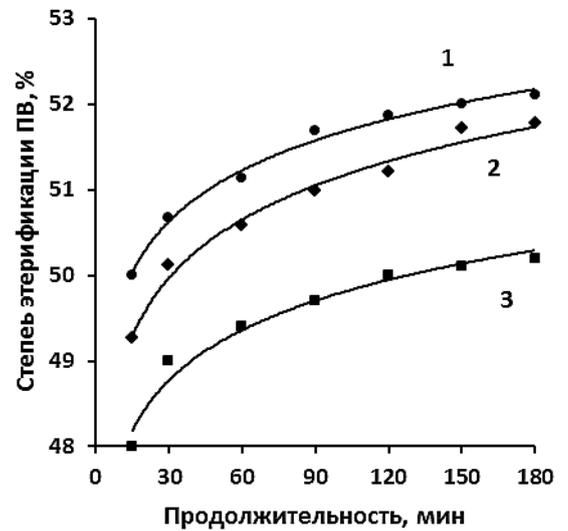


Рисунок 46 - Зависимость степени этерификации ГК в ПВ ревеня от продолжительности гидролиза при $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$ и $1,4(3)$

Для всех исследованных видов сырья в начале экстрагирования рН резко увеличивается (рис. 47-49) и продолжает монотонно возрастать при увеличении продолжительности процесса.

Причиной изменения рН экстракта в процессе гидролиз-экстракции растительного сырья является каталитическое действие кислотного гидролизующего агента на распад протопектина [325]. Установлено, что первая стадия каталитической реакции распада протопектина сырья заключается в адсорбции кислоты растительными клетками.

Данный процесс описывается следующими уравнениями:



$$-\frac{d[МГ]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [ППП]}{k_2 [МГ] + k_1 [ППП]} [H^+] \quad (15)$$

при

$$k_1 [ППП] \ll k_2 [МГ] \quad (16)$$

$$-\frac{d[МГ]}{dt} \approx \frac{k_3 k_1 [ППП]}{k_2 [МГ]} [H^+] \quad (17)$$

В начале процесса гидролиз-экстракции растительного сырья в статическом режиме образуется активный комплекс протопектина с ионом водорода, который затем распадается на микрогель и пектиновые вещества или превращается в исходные компоненты. Следовательно, по данной схеме между скоростью реакции распада ПП и концентрацией гидролизующего агента должна быть прямая зависимость. Действительно, при всех значениях $pH_{исх}$ раствора, с увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции скорость распада протопектина прямо пропорциональна отношению $[ППП] \cdot [H^+] / [МГ]$ (рис. 50).

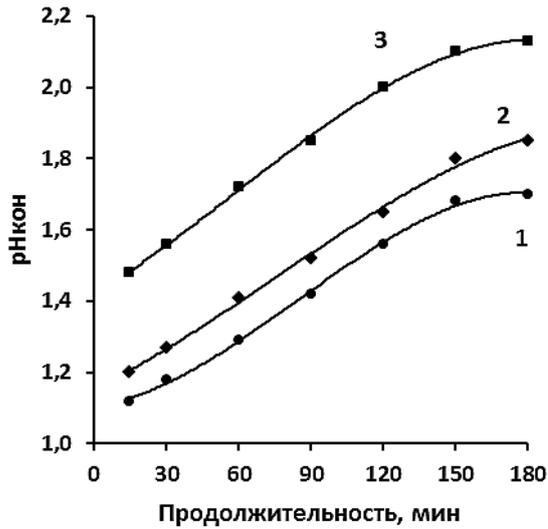


Рисунок 47 - Изменение рН в зависимости от продолжительности гидролиз-экстракции ПП яблочных выжимок при различных значениях рН_{исх} раствора. рН_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)

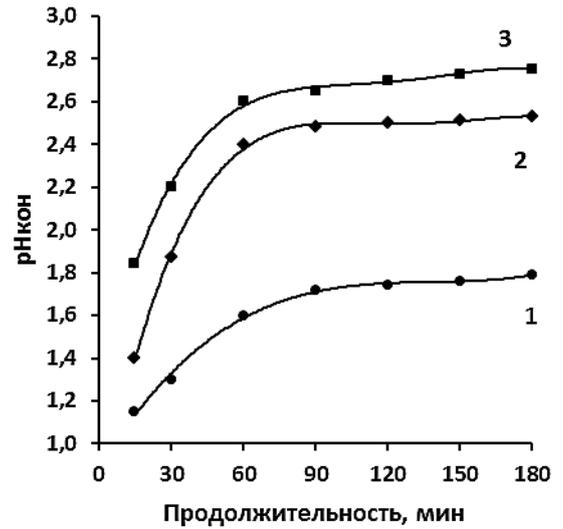


Рисунок 48 - Изменение рН в зависимости от продолжительности гидролиз-экстракции ПП мандариновых корок при различных значениях рН_{исх} раствора. рН_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)

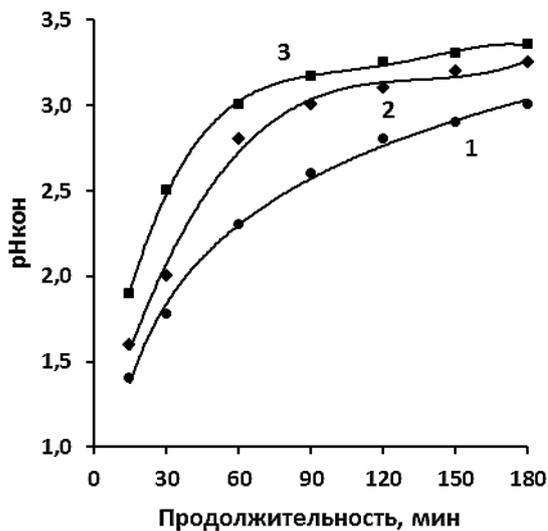


Рисунок 49 - Изменение рН в зависимости от продолжительности гидролиз-экстракции ПП ревеня при различных значениях рН_{исх} раствора. рН_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)

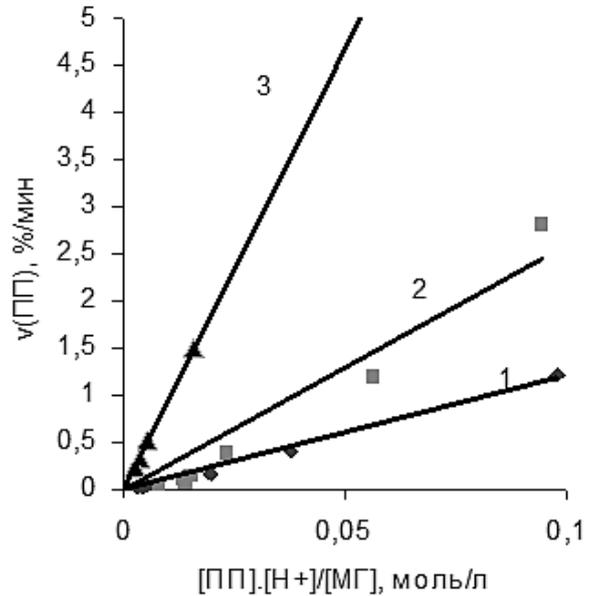
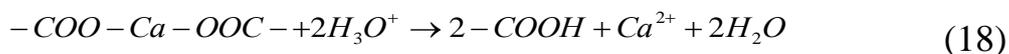


Рисунок 50 - Скорость распада ПП в зависимости от величины $\frac{[ПП].[H^+]}{[МГ]}$ рН_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)

Другой причиной изменения рН экстракта в процессе гидролиз-экстракции растительного сырья является расход ионов водорода для извлечения Ca^{2+} из протопектина, который описывается следующим уравнением:



Экспериментальные данные были обработаны на основании уравнения необратимой реакции 2-го порядка. Концентрация ионов кальция $C_x(Ca)$ в протопектине и продуктах его распада были рассчитаны по формуле (19).

$$C_x(Ca) = \frac{\omega_x(Ca) * \omega(x) * \omega(ПП)}{\mathcal{E}(Ca) * E} \text{ (мэкв / литр)} \quad (19)$$

где, x – протопектин, микрогель, пектиновые вещества, олигосахариды;

$\omega(x)$ – выход продуктов распада ПП, %;

$\omega_x(Ca)$ – содержание Ca^{2+} в протопектине, микрогеле, пектиновых веществах и олигосахаридах при фиксированной продолжительности гидролиз-экстракции, %;

$\omega(ПП)$ – содержание ПП в остатке КС, %;

$\mathcal{E}(Ca)$ – эквивалентная масса Ca^{2+} , г/экв;

E – значение гидромодуля.

Используя данные, представленные в таблице 7 были рассчитаны константы скорости гидролиз-экстракции (рис. 51). В начале процесса величина констант для всех продуктов распада протопектина резко уменьшается, а затем принимает постоянное значение. Изменение значений констант объясняется трансформацией структуры пектиновых полисахаридов, происходящей под действием процесса экстракции ионов кальция и каталитических реакций. Соотношение величин констант выделения кальция из протопектина, микрогеля и пектиновых веществ свидетельствует о замедленной скорости выделения Ca^{2+} из МГ, что является причиной накопления микрогеля в ходе реакции.

Концентрация ионов водорода и кальция
в продуктах распада протопектина

Концентрация, мэкв/литр	Продолжительность, мин.						
	0	15	30	60	90	120	150
$C(H^+)$	63,1	50,1	44,70	39,80	35,50	31,60	28,20
$C_{пп}(Ca^{2+})$	43,8	20,1	15,80	9,00	8,10	6,10	-
$C_{мг}(Ca^{2+})$	-	9,86	12,70	17,65	14,80	14,80	13,70
$C_{пв}(Ca^{2+})$	-	4,51	4,51	4,52	6,09	8,40	8,78
$C_{ос}(Ca^{2+})$	-	9,32	10,72	12,47	17,92	14,84	21,30

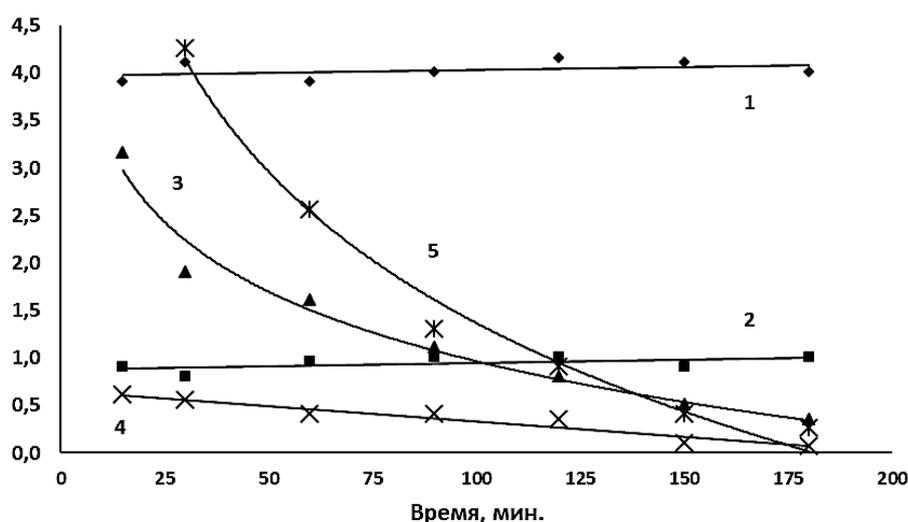


Рисунок 51 - Содержание ионов кальция в МГ ($W_{мг}(Ca)$) (1), отношение эквивалентов ионов кальция и ГК ($\frac{Э(Ca)}{Э(ГК)}$) (2), значение константы скорости реакции ($10^5 \cdot k$, л/(моль*сек)) выделения кальция из ПП (3), МГ (4) и ПВ (5) в зависимости от продолжительности гидролиза

Очевидно, что ионы кальция играют важную роль в процессе стабилизации структуры продуктов распада протопектина. Их селективное удаление дает дополнительную возможность управления процессом получения пекти-

новых полисахаридов в сторону оптимизации выхода водорастворимой фракции и качества целевого продукта.

Таким образом, при гидролиз-экстракции протопектина происходит освобождение карбоксильных групп галактуроновой кислоты от межмолекулярных связей, образованных Ca^{2+} . Уронидные составляющие пектиновых полисахаридов, особенно, имеющие свободные карбоксильные группы, в том числе, образованные в результате экстракции ионов кальция, становятся доступными к воздействию гидролизующих агентов – минеральной и полимерной кислот, что является причиной распада пектиновой макромолекулы по этим участкам цепи. Учитывая, тот факт, что полимерная кислота является намного сильнее минеральной, интенсивный распад сетчатых полимеров – протопектина и микрогеля происходит, прежде всего по неэтерифицированным остаткам галактуроновой кислоты, что приводит к увеличению степени этерификации ГК как микрогеля, так и пектиновых веществ [267].

Таким образом, в статическом режиме гидролиз-экстракции действие кислотности гидролизующего агента на распад протопектина представляет собой совокупность ряда параллельно протекающих процессов, включающих как каталитические реакции, так и извлечение ионов металлов из сетчатого полимера, с образованием полисахаридов с линейной и разветвленной структурой. Процесс распада ПП в режиме статики протекает, как последовательная реакция, включающая каталитический распад свободных ГК, в том числе под действием полимерной кислоты, приводящий к увеличению степени этерификации, как микрогеля, так и пектиновых веществ.

3.3. Гидролиз-экстракция растительного сырья

в динамическом режиме

В предыдущем разделе было показано, что в статическом режиме с увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья происходит расход ионов водорода гидролизую-

щего агента на разрыв межмолекулярных связей, что приводит к уменьшению ионной силы раствора, падению скорости распада протопектина и снижению эффективности извлечения целевых продуктов из клеточной стенки. В динамическом режиме гидролиз-экстракции растительное сырье непрерывно находится в потоке раствора кислотного катализатора. При этом процессы диффузии, сорбции, десорбции, как гидролизующего агента, так и продуктов распада протопектина существенно изменяются, что, соответственно, приводит к изменению значений выхода пектиновых полисахаридов, их структуры, физико-химических параметров и свойств [282, 283]. В связи с этим, целью данной части работы явилось исследование процесса распада протопектина растительного сырья в динамическом режиме.

В качестве сырья были использованы корзинки подсолнечника (КП), мандариновые корки (Мн) и выжимки яблок сорта Первенец Самарканда (ЯВ). Экстрагентом служил раствор соляной кислоты с рН от 1,05 до 5,6. Была выбрана прямоточная экстракционная колонка общей высотой 78 см, высотой нагревательного элемента 44 см и диаметром 3,3 см. Максимальная загрузка сырья в экстрактор составляла 20 г. В процессе гидролиз-экстракции раствор-гидролизат выводился из системы со скоростью, равной скорости поступления гидролизующего агента в экстрактор.

Отличительной чертой гидролиз-экстракции в динамическом режиме является протекание процесса при практически неизменном значении рН-среды раствора (рис. 52), что предотвращает снижение ионной силы раствора и позволяет повысить численные значения выходов продуктов распада протопектина [283]. Сокращение времени воздействия раствора кислоты и температуры на проэкстрагированные макромолекулы позволяет сохранить нативную структуру и оптимальные физико-химические параметры продуктов реакции.

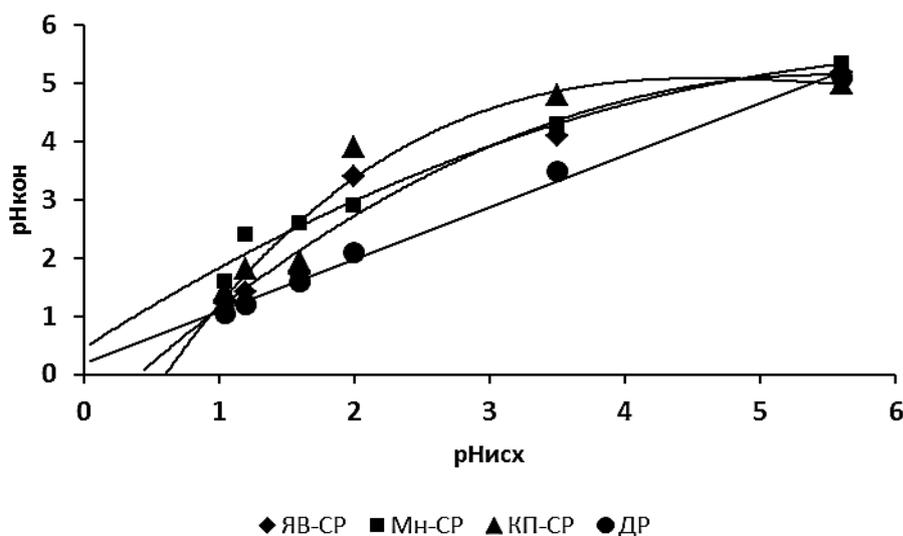


Рисунок 52 - Взаимосвязь исходного ($pH_{исх}$) и конечного ($pH_{кон}$) значения pH гидролизующего агента.

Суммарный распад протопектина всех видов исследованного сырья в динамическом режиме значительно превышает аналогичное значение, полученное в статическом режиме (рис. 53-55).

При pH 1,05-1,2 превышение значения распада ПП в ДР составляет около 10%, а при pH 3,5-5,6 распад протопектина увеличивается более чем в два раза. Таким образом, в динамическом режиме, даже при щадящем значении pH гидролизующего агента, сохраняется высокая эффективность распада ПП. Динамический режим гидролиз-экстракции оказывает положительное влияние на значения выхода фракций протопектина всех исследованных видов сырья (рис. 56-64). Как в статическом, так и в динамическом режиме, максимального значения выхода продуктов распада ПП удается достичь в области pH 1,05 и 1,2. Выход водорастворимой фракции – пектиновых веществ в ДР при pH 1,05-1,2 превышает аналогичный показатель в статике на 5-8% и, далее, разрыв увеличивается, сохраняя высокое значение до pH 3,5 и превышая выход ПВ в СР вдвое. В статическом режиме, при pH 1,6-5,6 наблюдается резкое снижение выхода ПВ (рис. 56-58).

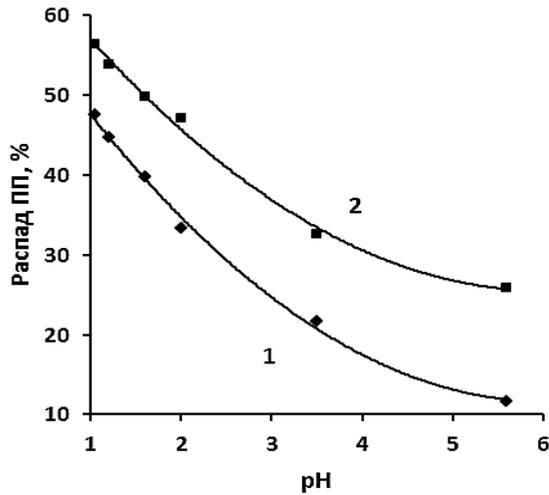


Рисунок 53 - Суммарный распад протопектина яблочных выжимок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2)

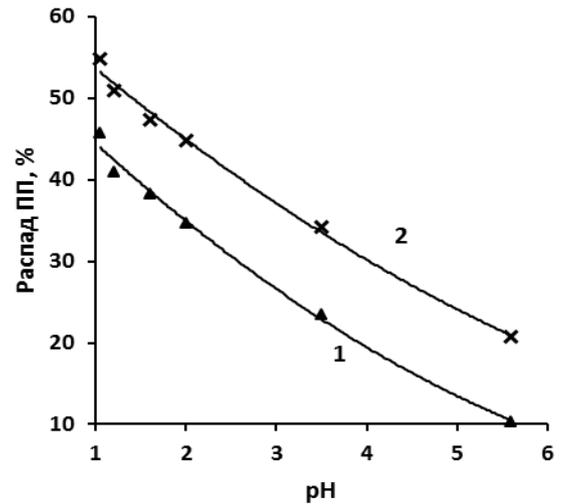


Рисунок 54 – Суммарный распад протопектина мандариновых корок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2)

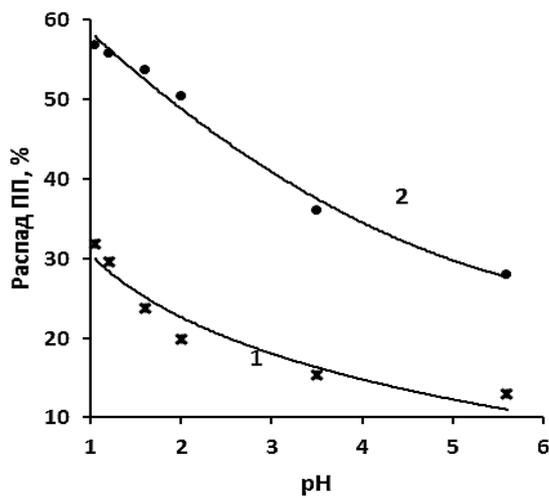


Рисунок 55 - Суммарный распад протопектина корзинки подсолнечника в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2).

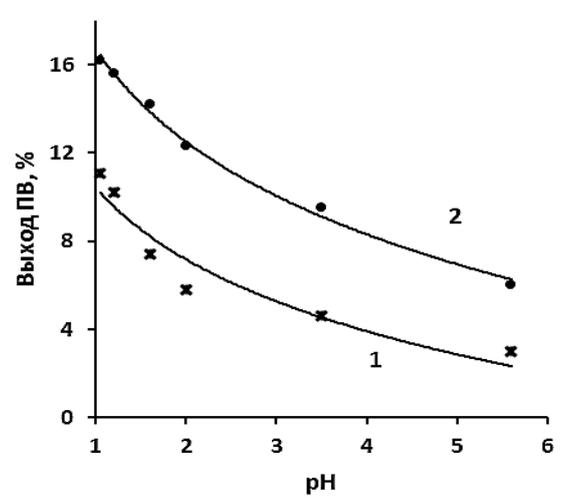


Рисунок 56 - Выход пектиновых веществ корзинки подсолнечника в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2).

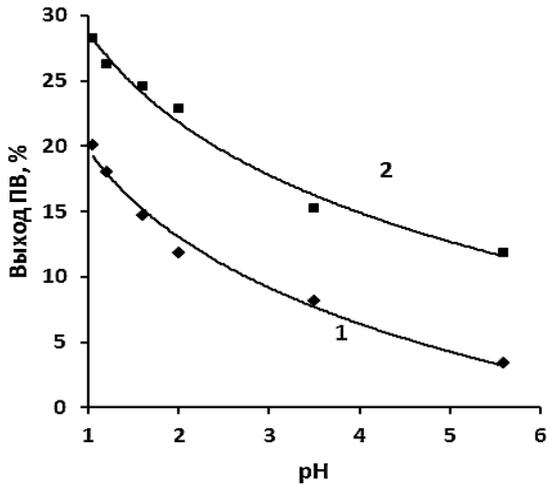


Рисунок 57 - Выход пектиновых веществ яблочных выжимок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2).

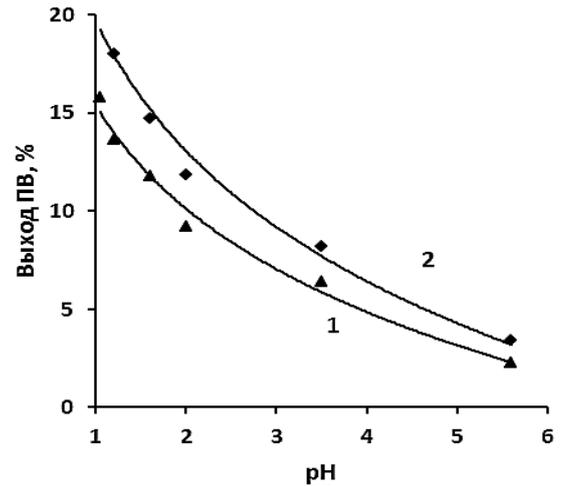


Рисунок 58 - Выход пектиновых веществ мандариновых корок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2).

Выход спирторастворимой фракции – олигосахаридов выше в режиме динамики. Но закономерность изменения выхода при этом носит несхожий характер. Для КП в ДР снижения данного показателя практически не наблюдается. Для прочих видов сырья, выход ОС уменьшается с ростом значения pH , как в динамическом режиме, так и в статике (рис. 59-61).

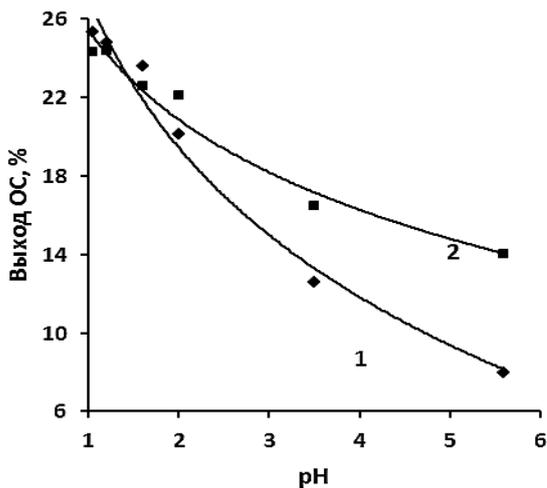


Рисунок 59 - Выход олигосахаридов яблочных выжимок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2)

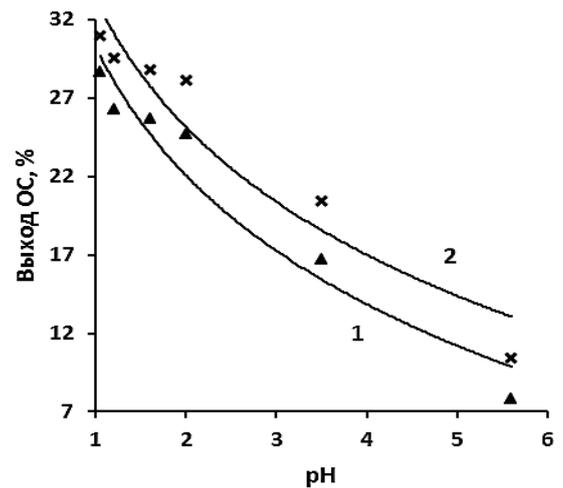


Рисунок 60 - Выход олигосахаридов мандариновых корок в зависимости от значения $pH_{исх}$. СР (1); ДР (2)

Особенно резкое отличие в значениях выхода микрогеля в режимах статики и динамики наблюдается для корзинки подсолнечника (рис. 62). При рН 1,05-2,0 выход МГ превышает аналогичное значение в 3-7 раз, по сравнению с СР. Для прочих видов сырья выход микрогеля также выше при применении метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме (рис. 62-64).

Качество пектиновых полисахаридов для всех видов сырья выше при применении гидролиз-экстракции в динамическом режиме. При увеличении величины рН, в обоих режимах гидролиза, содержание остатков галактуроновой кислоты и её степени этерификации, как в микрогеле, так и в пектиновых веществах, снижается, но в динамике, по сравнению со статикой, темп снижения менее выражен (табл. 8).

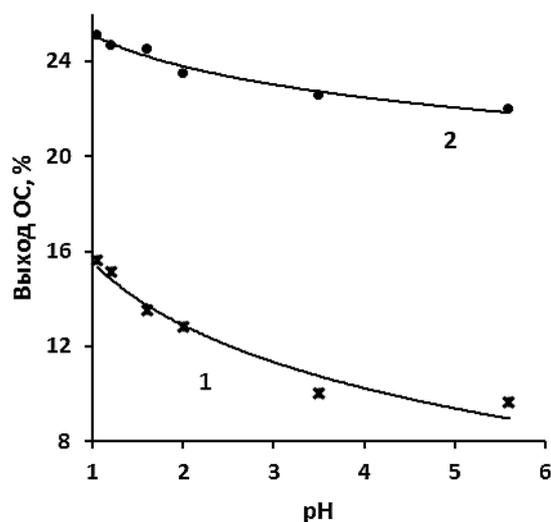


Рисунок 61 - Выход олигосахаридов корзинки подсолнечника в зависимости от значения рН_{исх.} СР (1); ДР (2)

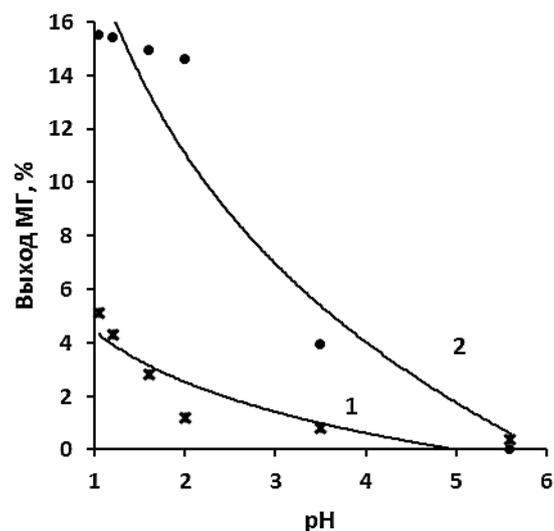


Рисунок 62 - Выход микрогеля корзинки подсолнечника в зависимости от значения рН_{исх.} СР (1); ДР (2)

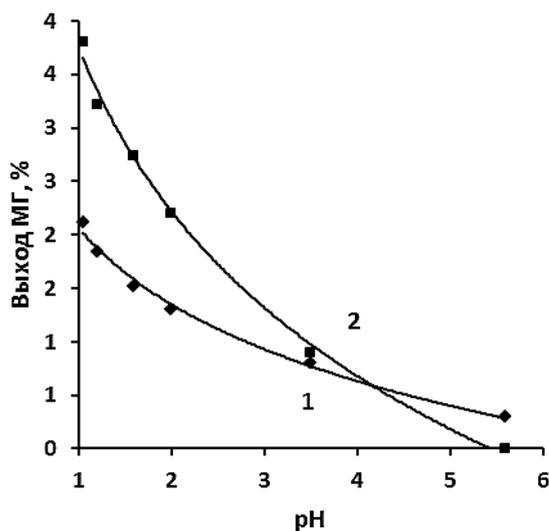


Рисунок 63 - Выход микрогеля яблочных выжимок в зависимости от значения $pH_{исх}$. CP (1); ДР (2)

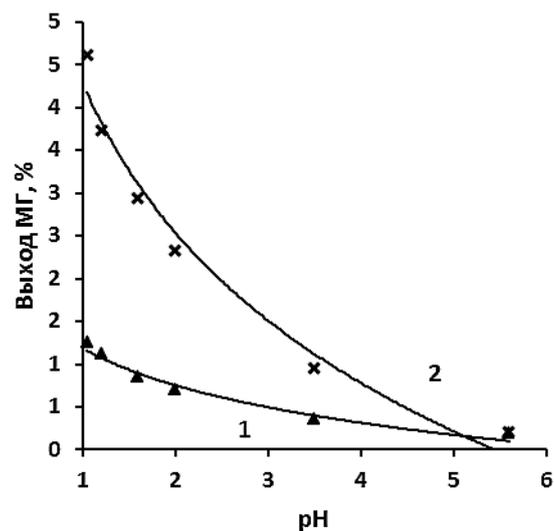


Рисунок 64 - Выход микрогеля мандариновых корок в зависимости от значения $pH_{исх}$. CP (1); ДР (2)

Таблица 8

Содержание звеньев галактуроновой кислоты в микрогеле и пектиновых веществах, полученных различными методами

$pH_{исх}$	ЯВ		Мн		КП	
	CP	ДР	CP	ДР	CP	ДР
Микрогель						
1,05	72,00	76,80	75,60	78,00	67,20	73,20
1,20	70,80	76,20	75,00	76,80	66,60	70,80
1,60	69,60	75,60	74,40	76,20	64,80	69,00
2,00	66,60	74,40	72,00	75,60	63,60	67,80
3,50	63,60	69,60	66,00	74,40	58,80	63,60
5,60	60,00	-	63,60	72,00	56,40	-
Пектиновые вещества						
1,05	50,40	66,00	73,80	74,40	64,80	68,20
1,20	49,80	65,40	73,20	73,80	62,00	67,00
1,60	48,00	64,80	69,60	73,20	58,80	65,80
2,00	46,20	64,20	64,80	70,80	56,40	64,20
3,50	45,60	60,00	56,40	66,00	52,40	54,00
5,60	44,40	57,60	52,80	60,00	50,00	50,40

Достаточно высокое значение содержания ГК образцов, полученных в режиме динамики, удаётся сохранить до рН=3,5. В статическом режиме содержание галактуроновой кислоты в пектиновых полисахаридах снижается в диапазоне рН 1,6-5,6, тем самым исключая возможность получения целевых продуктов при рН гидролизующего агента ниже 1,2. Степень этерификации пектиновых веществ и образцов микрогеля, полученных в ДР, также превышает аналогичный показатель, полученных в СР (табл. 9).

Пектиновые полисахариды, полученные в статическом режиме гидролиз-экстракции, имеют достаточно высокое содержание балластных веществ, которое возрастает с увеличением величины рН (табл. 10).

Таблица 9

Степень этерификации микрогеля и пектиновых веществ,
полученных различными методами

рНисх	ЯВ		Мн		КП	
	СР	ДР	СР	ДР	СР	ДР
Микрогель						
1,05	49,40	51,81	50,00	52,44	28,24	39,51
1,20	48,19	51,81	48,78	51,22	25,88	37,80
1,60	46,99	50,60	47,56	50,60	23,53	35,80
2,00	45,78	49,40	45,12	49,40	22,35	33,33
3,50	45,78	59,05	42,68	46,99	20,00	30,86
5,60	44,58	-	40,24	44,58	17,65	-
Пектиновые вещества						
1,05	72,73	75,00	76,14	78,41	44,05	45,78
1,20	71,59	73,86	75,00	77,27	41,86	43,37
1,60	70,45	72,73	73,86	76,14	38,10	42,17
2,00	68,18	71,59	71,59	75,00	34,12	40,96
3,50	65,91	70,45	69,32	73,86	32,14	40,24
5,60	64,77	69,32	65,91	71,59	30,95	39,02

Данный факт существенно ухудшает качество пектиновых полисахаридов и требует включения дополнительной операции очистки в технологический процесс производства. В микрогеле и пектиновых веществах, полученных в динамическом режиме, содержание БВ при всех значениях рН раствора значительно ниже по сравнению с образцами, полученными в статическом режиме.

Таблица 10

Содержание балластных веществ в микрогеле и пектиновых веществах, полученных различными методами

рНисх	ЯВ		Мн		КП	
	СР	ДР	СР	ДР	СР	ДР
Микрогель						
1,05	5,72	4,53	6,12	4,97	9,40	5,80
1,20	6,54	4,87	7,13	5,30	10,80	6,00
1,60	7,10	5,16	7,90	5,84	12,30	6,40
2,00	7,80	5,54	8,50	6,23	16,20	7,80
3,50	8,40	6,12	9,20	6,89	18,40	9,30
5,60	9,12		10,17	7,50	24,80	
Пектиновые вещества						
1,05	4,80	3,20	4,87	3,38	8,60	4,30
1,20	5,60	3,80	5,74	3,90	10,20	4,90
1,60	5,90	3,97	6,05	4,20	11,40	5,50
2,00	6,50	4,12	6,74	4,54	12,90	6,20
3,50	7,10	4,38	7,42	5,11	13,50	6,90
5,60	7,50	4,64	7,88	5,26	13,60	7,10

В качестве примера, в таблице 11 представлены молекулярно-массовые и гидродинамические параметры пектиновых веществ корзинки подсолнечника, полученных в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции [326].

Таблица 11

Молекулярно-массовые и гидродинамические параметры пектиновых веществ корзинки подсолнечника

рН	Динамический режим					
	Mw e ³ , КД	Mw/Mn	Mz e ³ , КД	[η], ml/g	Rh _w , nm	a*
1,2	72-112	7-15	157-709	30-48	6,2-7,9	0,41
2,0	76-161	3-23	138-2022	58-114	8,3-11,2	0,56
3,5	67-159	7-13	156-998	43-83	6,8-10,1	0,44
	Статический режим					
1,6	63,9	2,2	225	45,6	7,4	0,50

* Коэффициент, найденный из кривой зависимости гидродинамического радиуса и молекулярной массы, определяющий конформацию макромолекулы в растворе.

Таким образом, полученные результаты указывают на преимущество применения метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме по сравнению со статическим режимом. Применение данного метода позволяет избежать излишнего воздействия кислоты и высокой температуры на пектиновые макромолекулы, экстрагированные из растительного сырья в раствор-гидролизат, что приводит к увеличению численных значений выходов целевых продуктов, оптимизации качества пектиновых полисахаридов и возможности проведения процесса в мягких условиях. Исследованное воздействие кислотности гидролизующего агента на основные параметры, определяющие качество конечного продукта, обуславливает возможность разработки селективного энерго- и ресурсосберегающего технологического процесса, отвечающего требованиям потребителей пектина и экологической безопасности.

Также при этом возможно получать высокоочищенные пектиновые полисахариды в широком диапазоне рН, что приведёт к значительному сокращению затрат на производство пектина.

Непрерывное фракционирование продуктов распада протопектина в динамическом режиме.

Процесс гидролиз-экстракции протопектина, как в статическом, так и в динамическом режиме, является достаточно сложным ввиду особенностей различного сырья и трудности регулирования процесса с целью получения целевых продуктов с заданными физико-химическими характеристиками. В результате воздействия на растительный материал гидролизующего агента получается не чистое вещество с определенными характеристиками, а смесь молекул, различающихся по составу, структуре и молекулярной массе. Для стандартизации и дальнейшего использования полученных полисахаридов, особенно предназначенных для медицины и фармацевтики, необходимо включение в технологический процесс стадии очистки продукта от сопутствующих веществ, обладающих несоответствующими требованиями характеристиками, т.е. фракционирования. Помимо практического значения фракционирования, оно также необходимо для изучения структуры пектиновых полисахаридов.

Существующие методы фракционирования полимеров основываются на их способности к растворению и на свойствах растворов: дробное осаждение, дробное растворение, седиментация, турбидиметрическое титрование [327]. Также эффективным является метод хроматографического фракционирования. Особенно важным является то, что данный метод применим для фракционирования полимеров с низким значением молекулярной массы.

Для хроматографического фракционирования пектиновых полисахаридов, как и для любого подобного метода, вещество необходимо выделить из растительной клетки, высушить, затем растворить и подвергнуть разделению на фракции. Разработанный метод непрерывного фракционирования непо-

средственно в процессе гидролиз-экстракции, позволяет исключить стадии выделения и повторного растворения пектиновых полисахаридов. Разработанный метод также позволяет одновременно экстрагировать пектиновые полисахариды из растительной клеточной стенки и разделять их на фракции, отличающиеся по физико-химическим и молекулярно-массовым параметрам [282].

В настоящей работе метод непрерывного фракционирования в динамическом режиме был применён для изучения процесса распада протопектина корзинки подсолнечника (КП), выжимок яблок (ЯВ) и мандариновых корок (МК). Фракционирование проводили следующим образом: высушенное, измельчённое сырьё после набухания помещали в экстракционную колонку общей высотой 78 см, высотой нагревательного элемента 44 см и диаметром 3,3 см, где подвергали экстракции при $T=85^{\circ}\text{C}$, скорости потока 6 мл/мин в течение 60 мин, используя в качестве гидролизующего агента раствор соляной кислоты. Максимальная загрузка сырья в экстрактор составляла 20 г. В процессе гидролиз-экстракции раствор-гидролизат выводился из системы со скоростью, равной скорости поступления гидролизующего агента в экстрактор. Раствор-гидролизат разделяли на восемь фракций, последовательно собирая раствор в отдельные ёмкости по 50 мл. Полученные фракции, в свою очередь, разделяли на микрогель, пектиновые вещества и олигосахариды (рис. 65).

На рисунке 66 представлено суммарное содержание микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов в полученных фракциях, а в таблице 12 – уравнения зависимости и коэффициенты корреляции (R^2) для каждой линии тренда. Закономерность изменения выхода полисахаридов для яблочных выжимок и мандариновых корок остается схожей и описывается уравнением прямой линии. В кинетике выхода полисахаридов корзинки подсолнечника наблюдаются два максимума, что свидетельствует о неравномерности распада протопектина данного вида сырья.

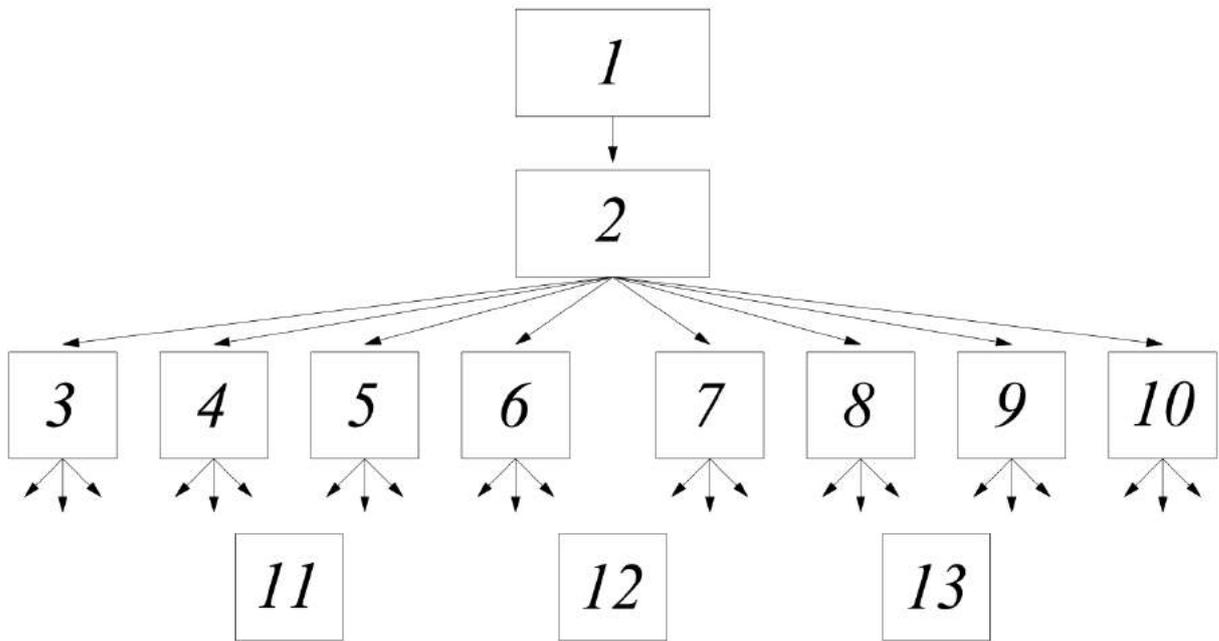


Рисунок 65 - Схема процесса непрерывного фракционирования продуктов распада протопектина в динамическом режиме. 1 – растительное сырьё; 2 – стадия гидролиз-экстракции; 3-10 – фракции, полученные путём последовательного сбора в отдельные ёмкости; 11 – микродель; 12 – пектиновые вещества; 13 – олигосахариды.

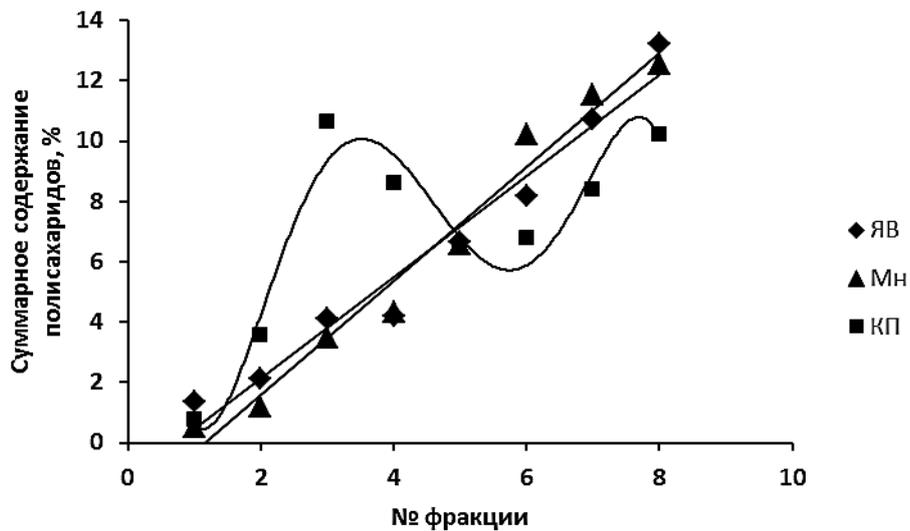


Рисунок 66 - Суммарное содержание пектиновых полисахаридов (С) в полученных фракциях.

Таблица 12

Уравнения зависимости суммарного содержания пектиновых полисахаридов (С) от продолжительности процесса гидролиз-экстракции (t) протопектина растительного сырья и величина (R^2)

Сырьё	Уравнение	R^2
ЯВ	$C = 0,033t - 1,217$	0,964
Мн	$C = 0,037t - 2,196$	0,974
КП	$C = -1E-10t^5 + 2E-07t^4 - 7E-05t^3 + 0,011t^2 - 0,803t + 18,66$	0,945

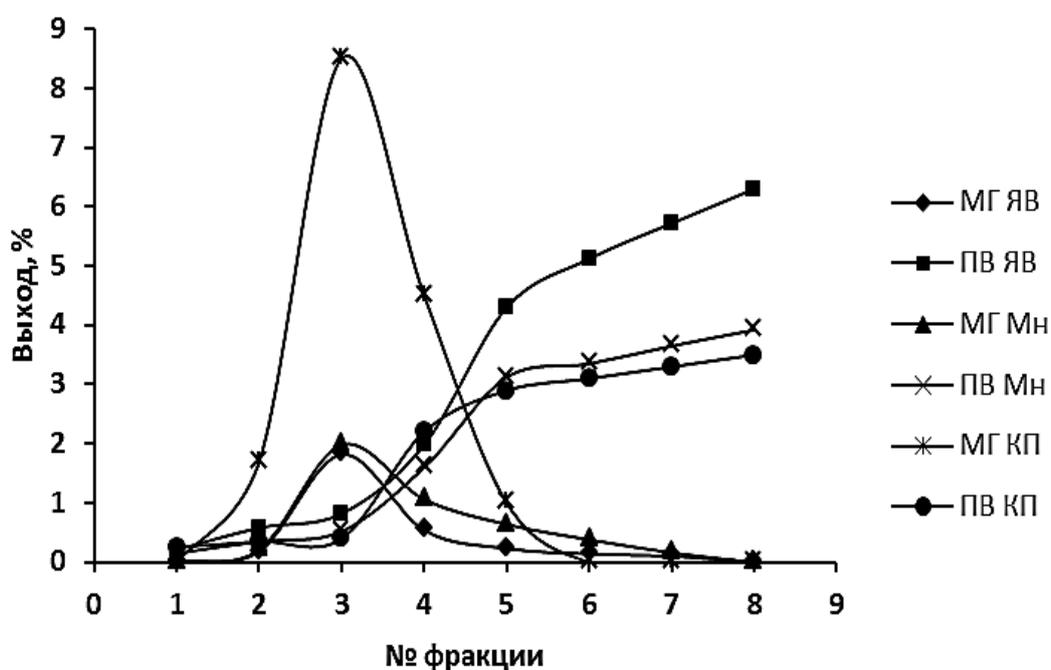


Рисунок 67 - Содержание МГ, ПВ и ОС во фракциях ПП растительного сырья.

В то же время, вне зависимости от природы сырья, закономерности распределения пектиновых полисахаридов с различной структурой во фракциях протопектина остаются схожими (рис. 67). В начале процесса экстрагируются вещества с сетчатой структурой – МГ, в кинетике выхода которых наблюдается максимум, приходящийся на третью фракцию для всех видов

сырья (V раствора=150мл, t =18 минут). Далее, выход МГ резко снижается, стремясь к нулю. В области снижения выхода микрогеля происходит увеличение выхода полимера с разветвленной структурой – пектиновых веществ, содержание которых в первых трёх фракциях было незначительным. Резкое возрастание выхода ПВ наблюдается до пятой фракции (V раствора = 250мл, t = 35) минут, после чего данная величина стабилизируется, оставаясь практически постоянной в течение всего процесса гидролиз-экстракции. Выход линейного полимера – олигосахаридов остается практически неизменным до пятой фракции, после чего непрерывно увеличивается.

Последовательное увеличение численных значений выходов ПВ и ОС доказывают поэтапное превращение микрогеля в пектиновые вещества, а затем в олигосахариды.

Данный факт подтверждают полученные результаты по содержанию звеньев галактуроновой кислоты в МГ и ПВ (рис. 68 и 69). В начале процесса гидролиз-экстракции ПП, как микрогель, так и пектиновые вещества отличаются сравнительно невысоким содержанием звеньев ГК. Далее, экстрагируются вещества, обогащенные звеньями галактуроновой кислоты. Изменение степени этерификации также проходят через максимум (рис. 70 и 71). Максимальное содержание ГК (от 70 до 82% для КП, от 70,4 до 76,2% для ЯВ и от 72 до 84% для Мн) и СЭ (от 33,72 до 43,96% для КП, от 45,78 до 55,42% для ЯВ и от 48,81% до 58,33 для Мн) в МГ наблюдается в 3,4 и 5-й фракциях. В ПВ область максимума содержания ГК (68,4-72% для КП, 52,2-58,2% для ЯВ и 76,2-82,2% для Мн) и СЭ (от 44,19 до 51,11% для КП, от 75,29 до 79,55% для ЯВ и от 77,65 до 81,82% для Мн) приходится на 4,5,6 и 7-ю фракции. При этом точки максимумов в кинетических кривых содержания ГК и СЭ приходятся на ту же область, что и значения выходов фракций.

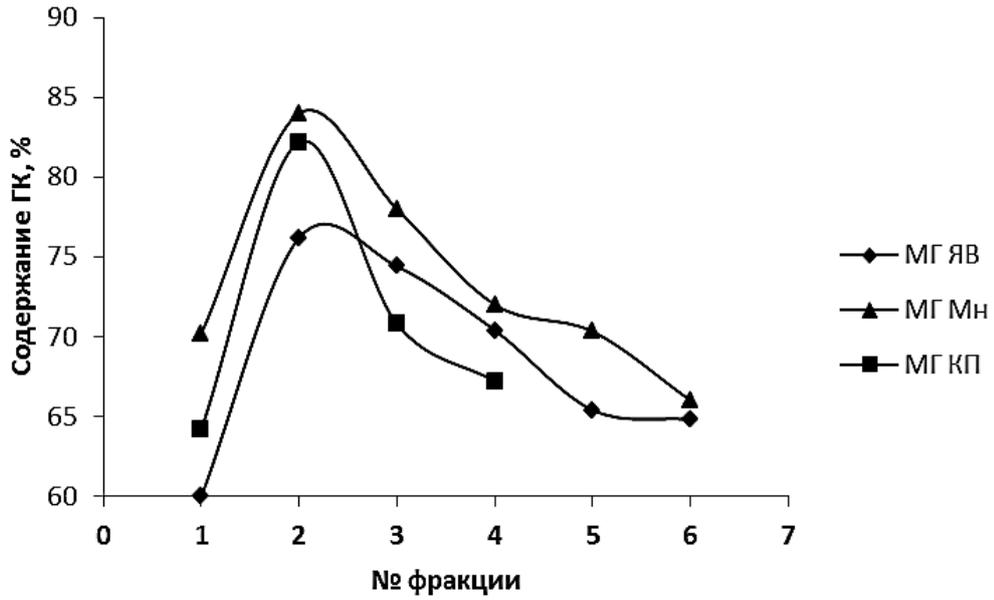


Рисунок 68 - Содержание звеньев галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля

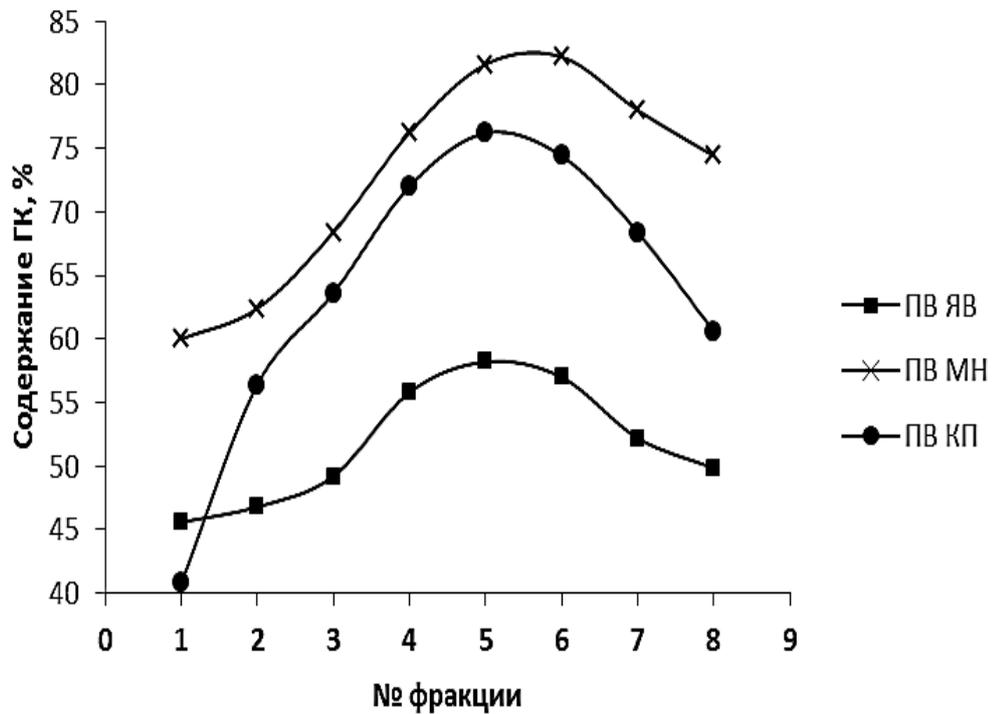


Рисунок 69 - Содержание звеньев галактуроновой кислоты во фракциях пектиновых веществ.

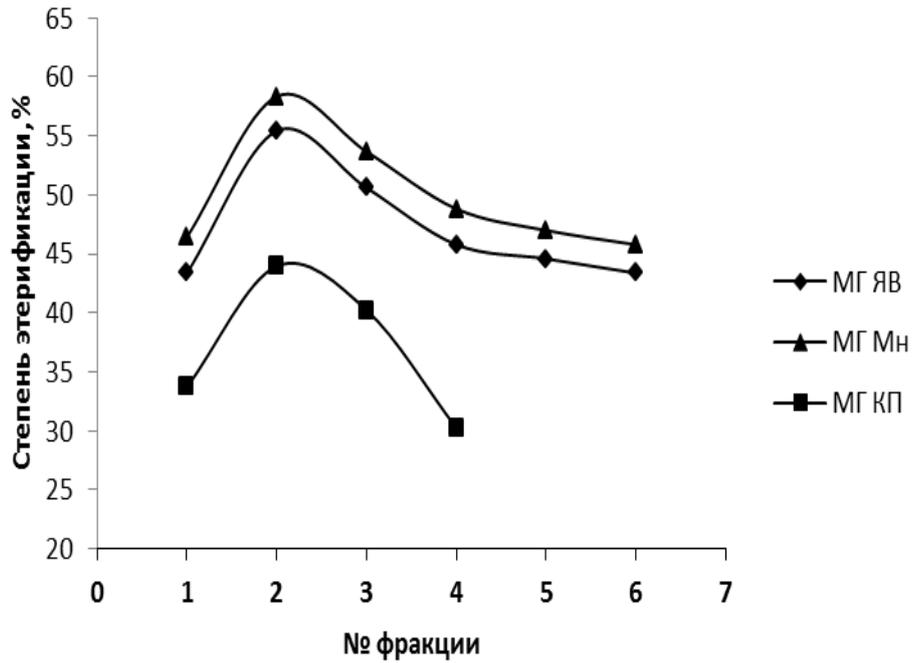


Рисунок 70 - Степень этерификации фракций микрогеля

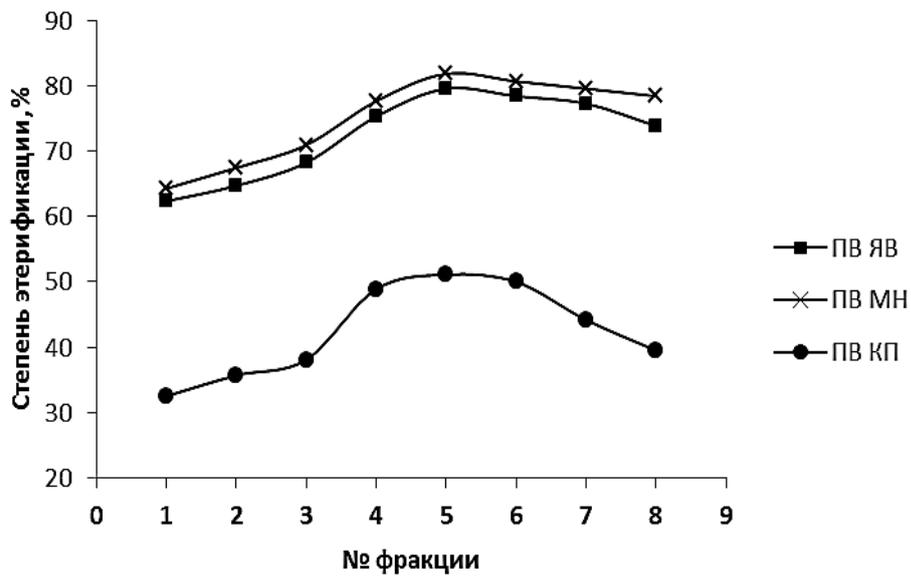


Рисунок 71 - Степень этерификации фракций пектиновых веществ

Характеристическую вязкость пектинов определяли экстраполяционным методом из концентрационных зависимостей приведенной вязкости [328]. Измерения проводили на вискозиметре Уббелоде с диаметром капил-

ляра 0,78 мм. В качестве фонового электролита использовали 1% раствор KCl. Время течения растворителя 31,02 сек при 25°C.

На рисунках 72-77 приводится зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации раствора (C), а в таблицах 13-15 представлены уравнения, описывающие эти прямые и коэффициенты корреляции (R^2) для каждой линии тренда фракций микрогеля и пектиновых веществ, полученных из различных источников растительного сырья. Из представленных рисунков видно, что все экспериментальные данные зависимости $\eta_{пр}$ от C достаточно хорошо укладываются в прямолинейную зависимость, что следует, также, из данных величин R^2 , значений, которые для всех изученных объектов, близки к единице.

На рисунках 78-80 представлены значения характеристической вязкости фракций микрогеля и пектиновых веществ различного вида сырья. Установлено, что изменение данного параметра происходит по закономерности, аналогичной изменениям выхода, содержания галактуроновой кислоты и степени этерификации, т.е. проходит через максимум, приходящийся для микрогеля на третью, а для пектиновых веществ на пятую фракции.

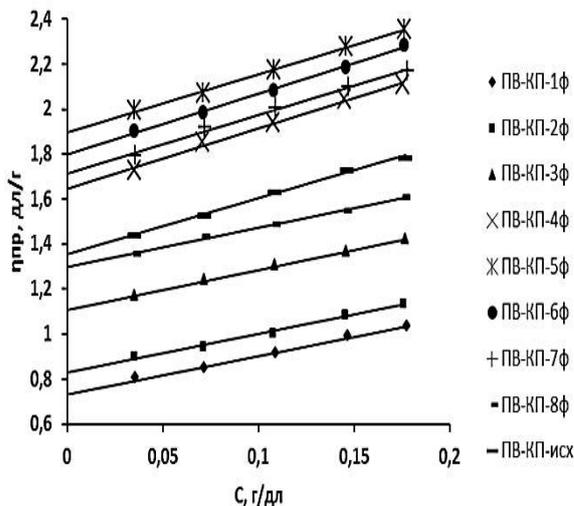


Рисунок 72 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций ПВ КП.

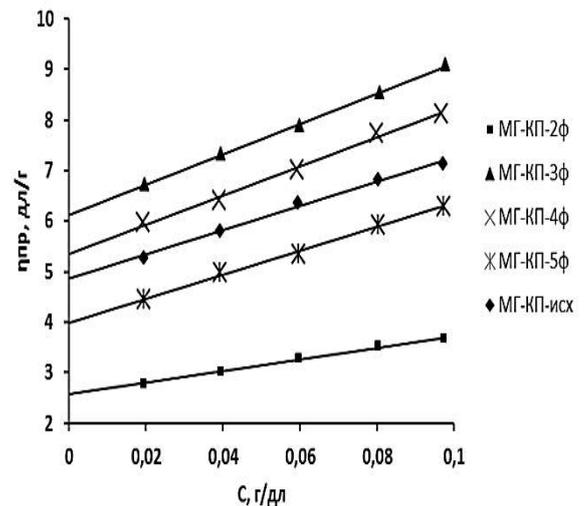


Рисунок 73 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций МГ КП.

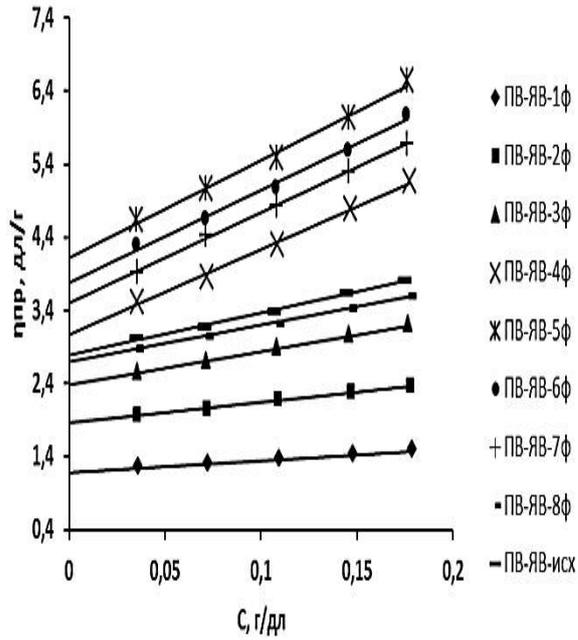


Рисунок 74 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций ПВ ЯВ.

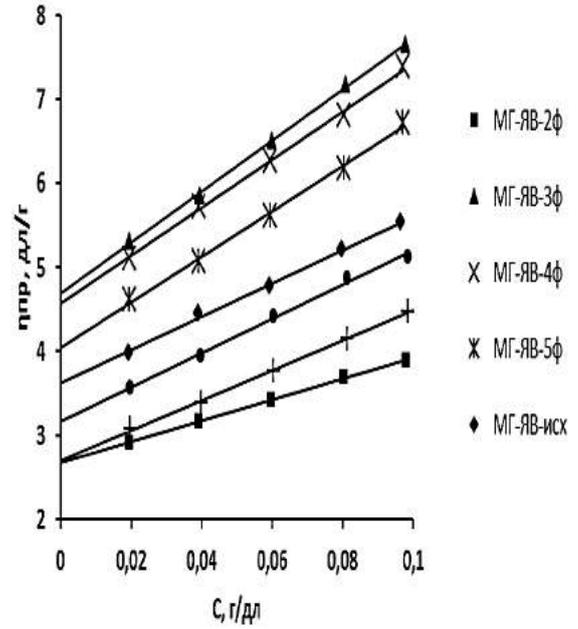


Рисунок 75 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций МГ ЯВ.

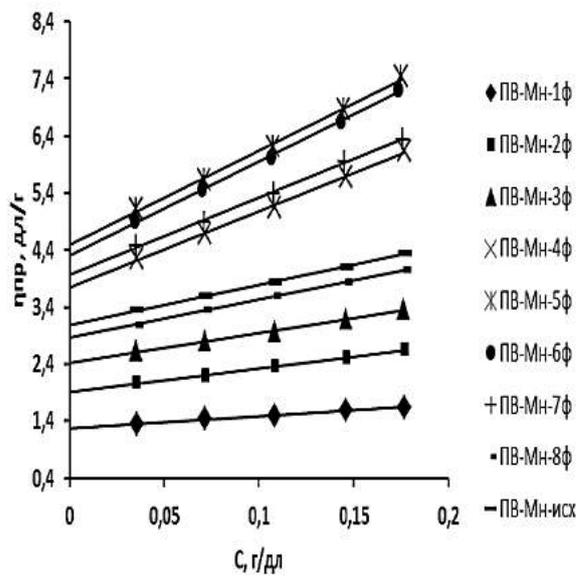


Рисунок 76 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций ПВ Мн.

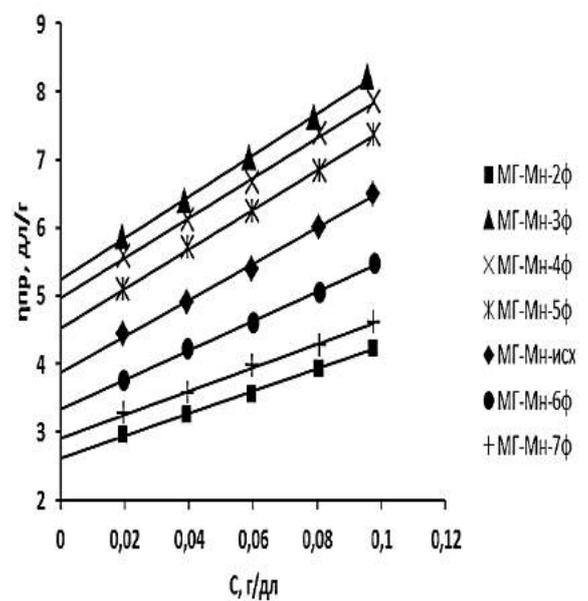


Рисунок 77 - Зависимость величины $\eta_{пр}$ от C для фракций МГ Мн.

Таблица 13

Уравнения зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от C и величина (R^2)
для фракций ПВ и МГ корзинки подсолнечника

№ фракции	Уравнение	R^2
ПВ		
1	$\eta_{\text{пр}} = 1,7031C + 0,7323$	0,9941
2	$\eta_{\text{пр}} = 1,7149C + 0,8297$	0,9934
3	$\eta_{\text{пр}} = 1,7702C + 1,1086$	0,992
4	$\eta_{\text{пр}} = 2,6859C + 1,648$	0,9931
5	$\eta_{\text{пр}} = 2,6056C + 1,8951$	0,9984
6	$\eta_{\text{пр}} = 2,7094C + 1,7966$	0,9969
7	$\eta_{\text{пр}} = 2,6058C + 1,7151$	0,9938
8	$\eta_{\text{пр}} = 1,745C + 1,2993$	0,9967
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 2,488C + 1,3539$	0,9964
МГ		
2	$\eta_{\text{пр}} = 11,613C + 2,5672$	0,9962
3	$\eta_{\text{пр}} = 30,036C + 6,1259$	0,9993
4	$\eta_{\text{пр}} = 28,942C + 5,3542$	0,9945
5	$\eta_{\text{пр}} = 23,687C + 3,9971$	0,996
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 24,033C + 4,8567$	0,9945

Таблица 14

Уравнения зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от C и величина (R^2) для фракций ПВ и МГ яблок

№ фракции	Уравнение	R^2
ПВ		
1	$\eta_{\text{пр}} = 1,6099C + 1,1813$	0,9965
2	$\eta_{\text{пр}} = 2,822C + 1,8675$	0,996
3	$\eta_{\text{пр}} = 4,6242C + 2,3737$	0,9996
4	$\eta_{\text{пр}} = 11,704C + 3,062$	0,9963
5	$\eta_{\text{пр}} = 13,383C + 4,1186$	0,9936
6	$\eta_{\text{пр}} = 12,679C + 3,7873$	0,9924
7	$\eta_{\text{пр}} = 12,344C + 3,5015$	0,9986
8	$\eta_{\text{пр}} = 4,9978C + 2,6977$	0,9981
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 5,7456C + 2,8017$	0,9961
МГ		
2	$\eta_{\text{пр}} = 12,56C + 2,6702$	0,9998
3	$\eta_{\text{пр}} = 30,302C + 4,6918$	0,9991
4	$\eta_{\text{пр}} = 28,733C + 4,5607$	0,9983
5	$\eta_{\text{пр}} = 27,11C + 4,035$	0,9969
6	$\eta_{\text{пр}} = 20,346C + 3,169$	0,9971
7	$\eta_{\text{пр}} = 17,886C + 2,6957$	0,9987
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 19,925C + 3,6189$	0,9978

Уравнения зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от C и величина (R^2) для фракций
ПВ и МГ мандариновых корок

№ фракции	Уравнение	R2
ПВ		
1	$\eta_{\text{пр}} = 2,0794C + 1,2809$	0,9984
2	$\eta_{\text{пр}} = 4,0834C + 1,9164$	0,9973
3	$\eta_{\text{пр}} = 5,1586C + 2,434$	0,9976
4	$\eta_{\text{пр}} = 13,259C + 3,7519$	0,9981
5	$\eta_{\text{пр}} = 16,491C + 4,4973$	0,9963
6	$\eta_{\text{пр}} = 16,486C + 4,3057$	0,999
7	$\eta_{\text{пр}} = 13,489C + 3,967$	0,9981
8	$\eta_{\text{пр}} = 6,7693C + 2,8562$	0,9994
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 7,1099C + 3,0837$	0,9991
МГ		
2	$\eta_{\text{пр}} = 16,404C + 2,6126$	0,9979
3	$\eta_{\text{пр}} = 30,539C + 5,2407$	0,9984
4	$\eta_{\text{пр}} = 29,427C + 4,9618$	0,9978
5	$\eta_{\text{пр}} = 28,747C + 4,5351$	0,9994
6	$\eta_{\text{пр}} = 21,485C + 3,3458$	0,9989
7	$\eta_{\text{пр}} = 17,098C + 2,9201$	0,9973
Исх.	$\eta_{\text{пр}} = 26,414C + 3,8808$	0,9973

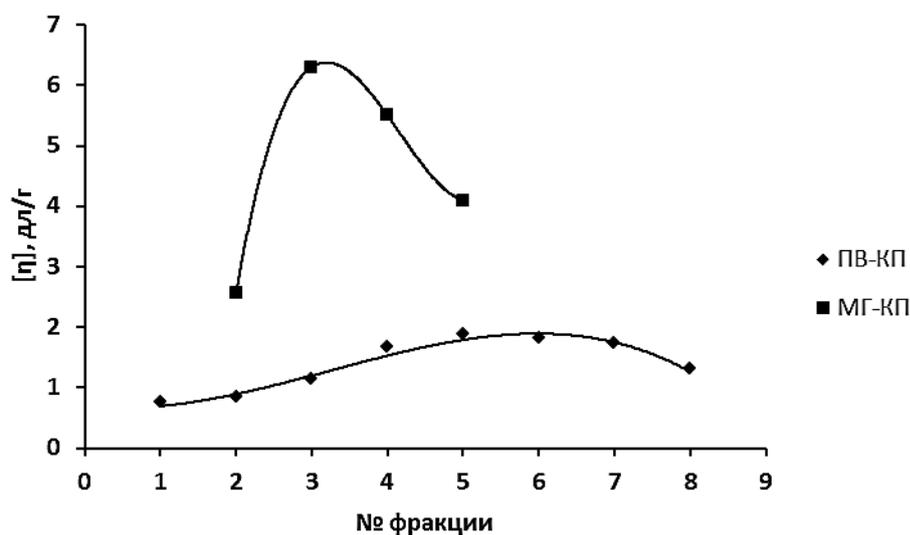


Рисунок 78 - Значение характеристической вязкости фракций
ПВ и МГ корзинки подсолнечника.

Как известно, одним из признаков разделения полимера по молекулярной массе является то, что значение характеристической вязкости исходного

полимера должно совпадать со средним значением величины $[\eta]$ по всем фракциям. Из данных таблицы 16 следует, что в такое совпадение достаточно высокое.

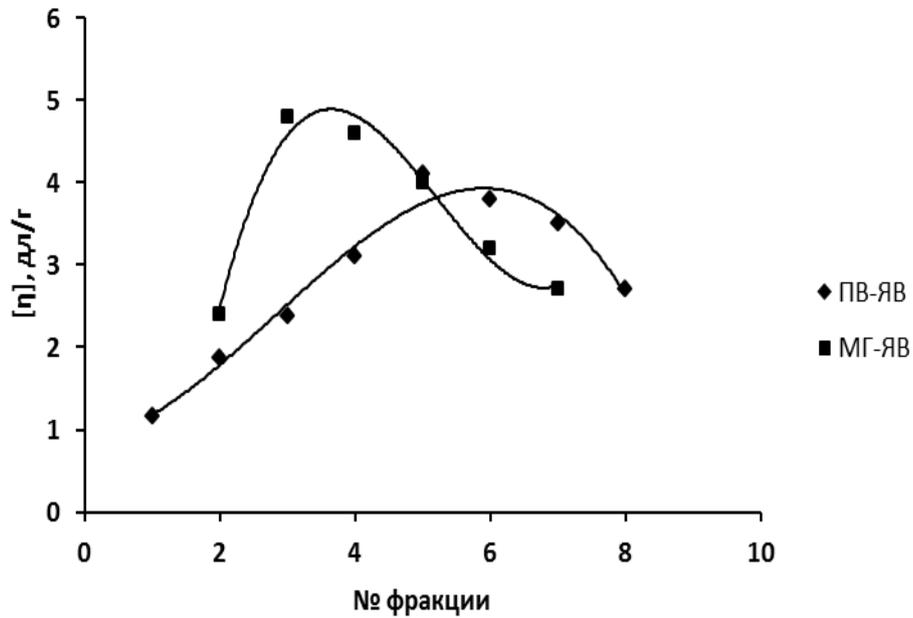


Рисунок 79 - Значение характеристической вязкости фракций ПВ и МГ яблочных выжимок.

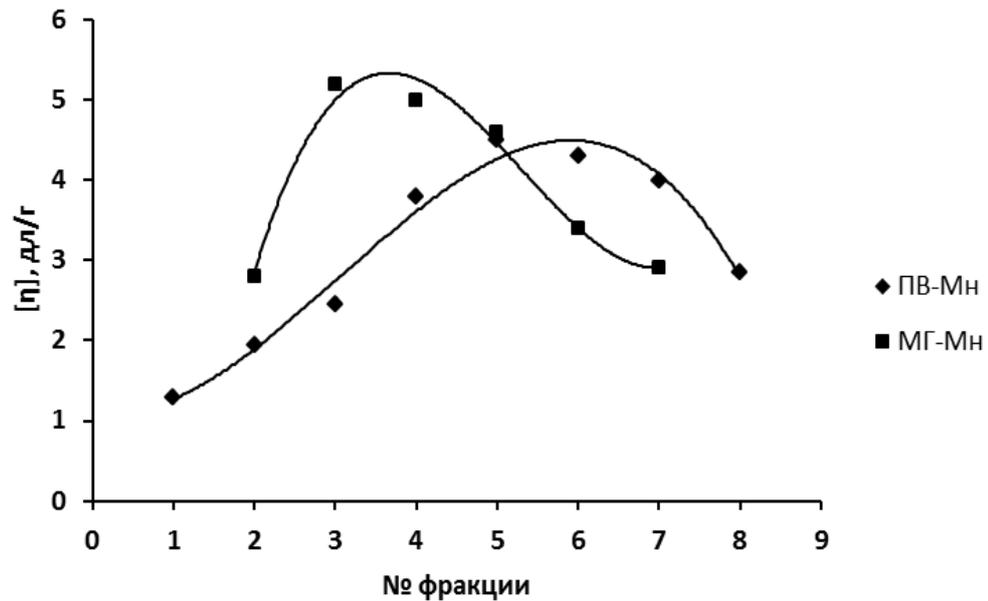


Рисунок 80 - Значение характеристической вязкости фракций ПВ и МГ мандариновых корок.

Сопоставление значений характеристической вязкости исходного полимера и среднего значения величины $[\eta]$ фракций

КП			
[η] сред ПВ	[η] исх ПВ	[η] сред МГ	[η] исх МГ
1,38	1,36	4,62	4,85
ЯВ			
[η] сред ПВ	[η] исх ПВ	[η] сред МГ	[η] исх МГ
2,83	2,8	3,62	3,65
Мн			
[η] сред ПВ	[η] исх ПВ	[η] сред МГ	[η] исх МГ
3,14	3,15	3,98	3,90

Таким образом, полученные данные демонстрируют неоднородность структуры макромолекулы протопектина растительного сырья. Применение метода непрерывного фракционирования в динамическом режиме позволяет получать целевые продукты с регулируемыми физико-химическими параметрами и вязкостными характеристиками, что особенно актуально для медицины и фармацевтики.

Регулирование процесса гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья в динамическом режиме в сторону увеличения выхода и оптимизации параметров целевых продуктов возможно путем варьирования температуры, рН гидролизующего агента и скорости потока-элюанта.

Воздействие температуры гидролиз-экстракции в динамическом режиме на выход и параметры продуктов распада протопектина.

В таблицах 17-24, на примере корзинки подсолнечника, представлены результаты исследования влияния температуры процесса непрерывного фракционирования на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов. Температуру варьировали от 60 до 95°C. Прочие параметры

процесса были неизменными: рН гидролизующего агента 1,2, скорость потока элюанта 6 мл/мин, количество фракций – 8.

Увеличение температуры процесса от 60 до 95°C приводит к увеличению суммарного распада ПП корзинки подсолнечника (рис. 81). Зависимость выхода микрогеля во всех случаях носит экстремальный характер, причем с ростом температуры область максимума смещается в сторону начала оси координат, а значение выхода возрастает (рис. 82).

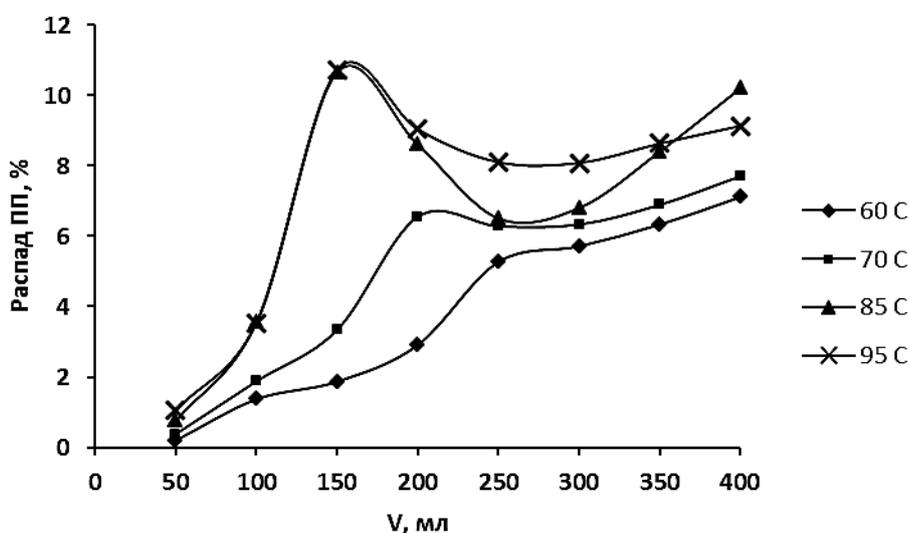


Рисунок 81 - Суммарный распад протопектина в зависимости от температуры процесса.

Выход олигосахаридов непрерывно увеличивается при всех значениях температуры (рис. 84), а выход ПВ несколько стабилизируется при 95°C с четвертой по восьмую фракции (рис. 83).

При повышении температуры процесса кислотного гидролиза в динамическом режиме в микрогеле и пектиновых веществах содержание галактуроновой кислоты, её степень этерификации увеличиваются до $T=85^{\circ}\text{C}$, сохраняя экстремальную зависимость (табл. 17-24). При $T=95^{\circ}\text{C}$ содержание ГК снижается.

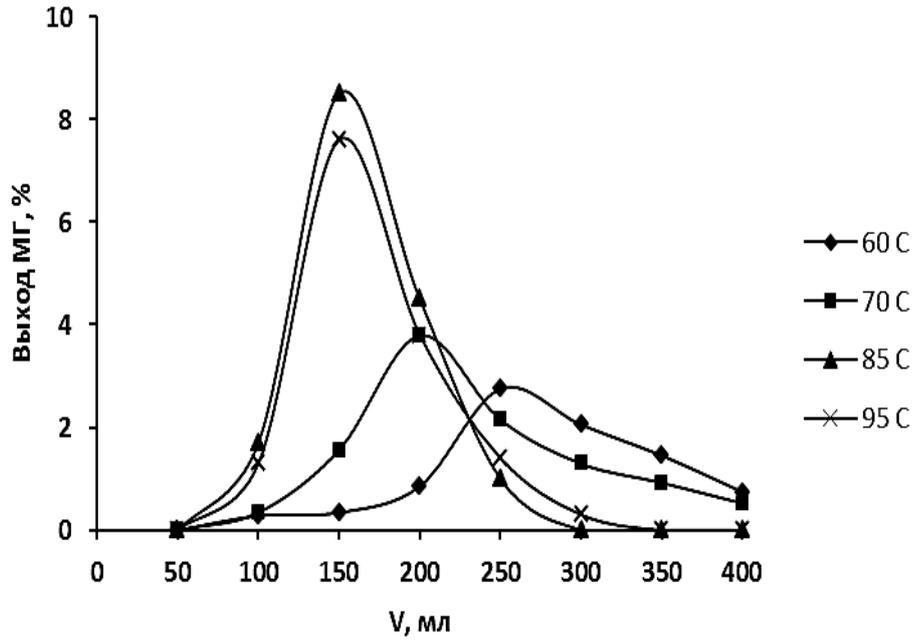


Рисунок 82 - Выход микрогеля в зависимости от температуры процесса.

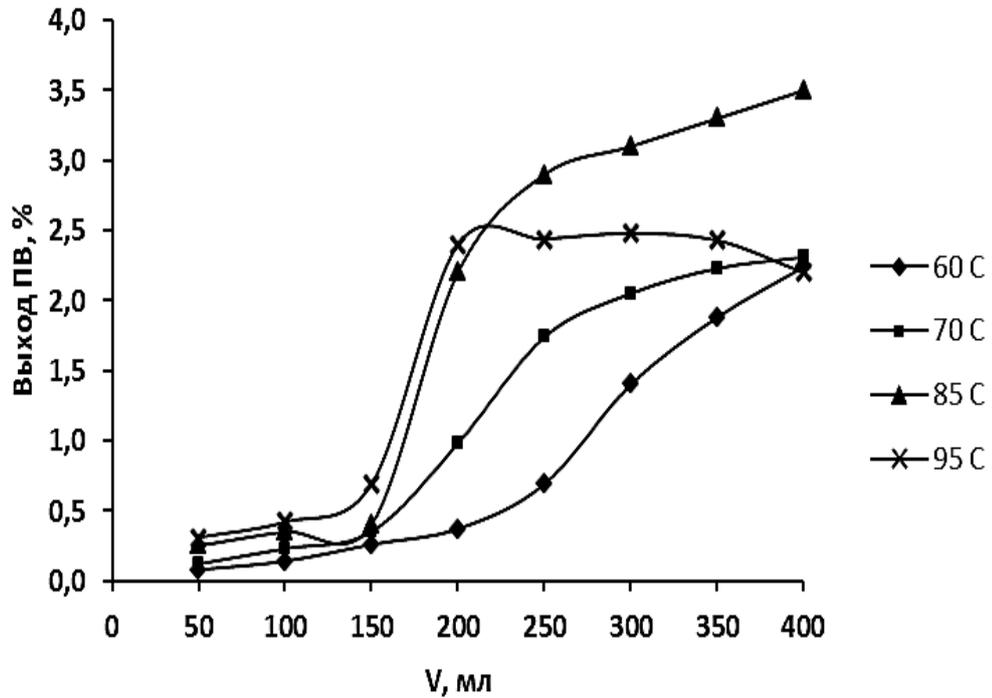


Рисунок 83 - Выход пектиновых веществ в зависимости от температуры процесса.

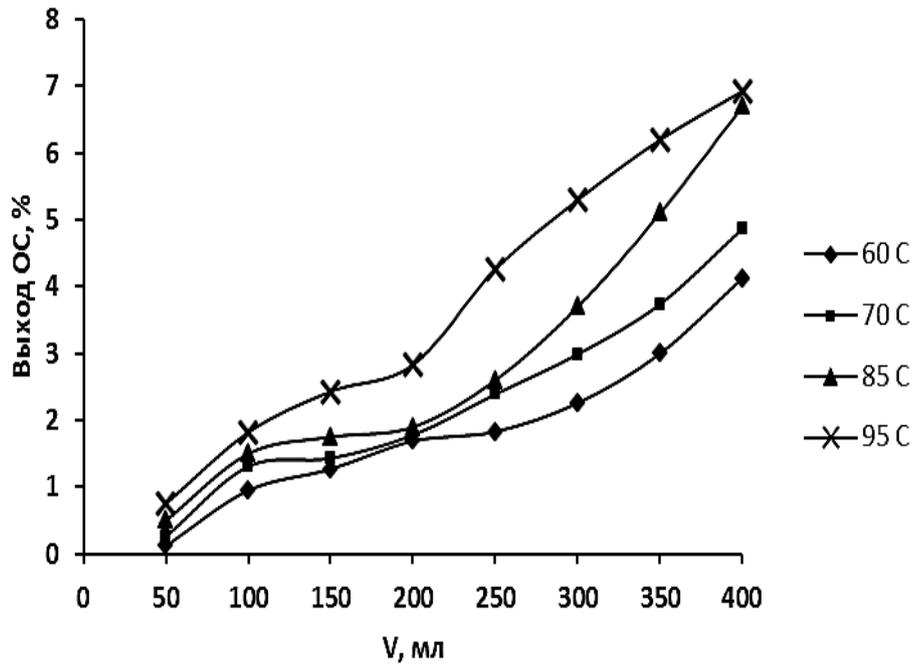


Рисунок 84 - Выход олигосахаридов в зависимости от температуры процесса.

Таблица 17

Физико-химические параметры фракций микрогеля, полученных при 60°C

V p-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
100	58,8	10,62	4,86	31,4	3,75	37,43	11,5
150	63,6	9,72	5,76	37,21	3,75	39,12	9,7
200	66,0	9,36	6,12	39,53	3,5	40,52	8,2
250	72,0	9,36	6,12	39,53	3,75	40,16	7,8
300	69,0	11,16	4,32	27,91	3,75	31,08	8,4
350	64,8	11,34	4,14	26,74	3,75	29,23	8,6
400	63,6	11,52	3,96	25,58	3,75	27,89	9,1

Таблица 18

Физико-химические параметры фракций пектиновых веществ,
полученных при 60°C

V p-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
50	37,8	10,62	4,50	29,76	1,25	24,78	8,4
100	54,0	10,26	4,68	31,33	1,25	28,91	7,8
150	61,2	10,08	4,86	32,53	1,25	31,65	7,2
200	68,4	9,72	5,04	34,15	1,00	33,45	6,5
250	72,0	9,00	6,12	40,48	0,75	35,76	5,7
300	74,4	8,28	7,02	45,88	0,75	38,14	4,8
350	69,0	8,28	7,02	45,88	0,75	37,88	5,4
400	60,0	8,46	6,84	44,71	0,75	36,81	5,8

Таблица 19

Физико-химические параметры фракций микрогеля,
полученных при 70°C

V p-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
100	60,0	10,44	5,04	32,56	3,75	39,71	9,2
150	64,8	9,36	6,12	39,53	3,50	40,67	6,8
200	78,6	9,18	6,66	42,05	3,25	41,23	5,7
250	69,6	9,36	6,12	39,53	3,50	40,31	6,2
300	66,0	10,8	4,68	30,23	3,75	32,17	6,9
350	64,8	10,98	4,50	29,07	3,75	29,86	7,2
400	63,6	11,16	4,32	27,91	3,75	28,96	7,5

Таблица 20

Физико-химические параметры фракций пектиновых веществ,
полученных при 70°C

V р-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
50	38,40	10,44	4,68	30,95	1,25	25,13	6,8
100	55,20	10,08	5,04	33,33	1,25	29,98	6,5
150	61,80	9,90	5,22	34,52	1,00	35,53	6,2
200	69,60	9,54	5,58	36,9	0,75	37,12	5,9
250	73,20	8,82	6,30	41,67	0,50	39,67	5,2
300	75,00	8,10	7,20	47,06	0,50	42,54	4,6
350	69,60	8,28	7,02	45,88	0,50	41,33	4,8
400	61,20	8,46	6,84	44,71	0,50	40,97	5,1

Таблица 21

Физико-химические параметры фракций микрогеля,
полученных при 85°C

V р-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
100	64,2	10,26	5,22	33,72	3,00	41,17	7,0
150	82,2	9,18	7,20	43,96	2,50	46,84	4,6
200	70,8	9,36	6,30	40,23	3,25	43,21	5,1
250	67,2	10,8	4,68	30,23	3,50	31,17	5,6

Таблица 22

Физико-химические параметры фракций пектиновых веществ,
полученных при 85°C

V р-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
50	40,8	10,08	4,86	32,53	1,00	25,87	5,2
100	56,4	9,72	5,40	35,71	1,00	38,68	4,9
150	63,6	9,36	5,76	38,10	0,75	42,89	4,6
200	72,0	8,28	7,92	48,89	0,25	48,32	4,2
250	76,2	7,92	8,28	51,11	0,25	46,68	3,5
300	74,4	8,10	8,10	50,00	0,25	44,96	3,8
350	68,4	8,64	6,84	44,19	0,50	41,22	4,1
400	60,6	9,36	5,76	39,53	1,00	40,31	4,7

Таблица 23

Физико-химические параметры фракций микрогеля,
полученных при 95°C

V р-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
100	64,8	9,90	5,58	36,05	2,75	43,76	5,70
150	80,4	8,82	7,56	46,15	2,50	48,09	3,80
200	68,4	9,00	6,66	42,53	3,00	45,81	4,60
250	66,0	10,62	4,86	31,40	3,25	40,00	4,90
300	64,8	10,98	4,50	29,07	3,25	33,12	5,32

Физико-химические параметры фракций пектиновых веществ,
полученных при 95°C

V p-ра, мл	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
50	42,0	9,90	5,04	33,73	0,75	29,04	4,9
100	57,0	9,54	5,58	36,90	0,50	39,52	4,6
150	63,0	9,18	5,94	39,29	0,50	43,78	4,1
200	72,0	7,92	7,38	48,24	0,25	47,95	3,5
250	75,6	8,10	7,20	47,06	0,25	45,23	3,2
300	72,0	8,28	7,02	45,88	0,25	43,86	3,6
350	67,2	8,82	6,48	42,35	0,50	40,63	3,9
400	59,4	9,54	5,76	37,65	0,75	39,62	4,2

Таким образом, оптимальным значением температуры для гидролиз-экстракции протопектина в динамическом режиме, обеспечивающем высокий выход и качество пектиновых полисахаридов, является 85°C.

Влияние рН_{исх} гидролизующего агента на распад протопектина в динамическом режиме.

Исследование процесса фракционирования в динамическом режиме были проведены при температуре процесса 85°C, скорости потока элюанта 6 мл/мин, при рН_{исх} 1,2; 2,0; 3,5.

На рисунке 85 представлено изменение суммарного содержания фракций МГ, ПВ и ОС в зависимости от исходного значения рН гидролизующего агента. Для всех значений рН_{исх} закономерность распада ПП остается схожей. Кинетические кривые проходят через максимум, приходящийся на третью фракцию (150 мл раствора-гидролизата). Далее, суммарный распад протопектина непрерывно возрастает. При увеличении рН от 1,2 до 3,5 численные

значения распада ПП для каждой фракции закономерно снижаются, составляя в сумме 55,45; 48,83 и 34,12 % для $\text{pH}=1,2$; 2,0 и 3,5, соответственно.

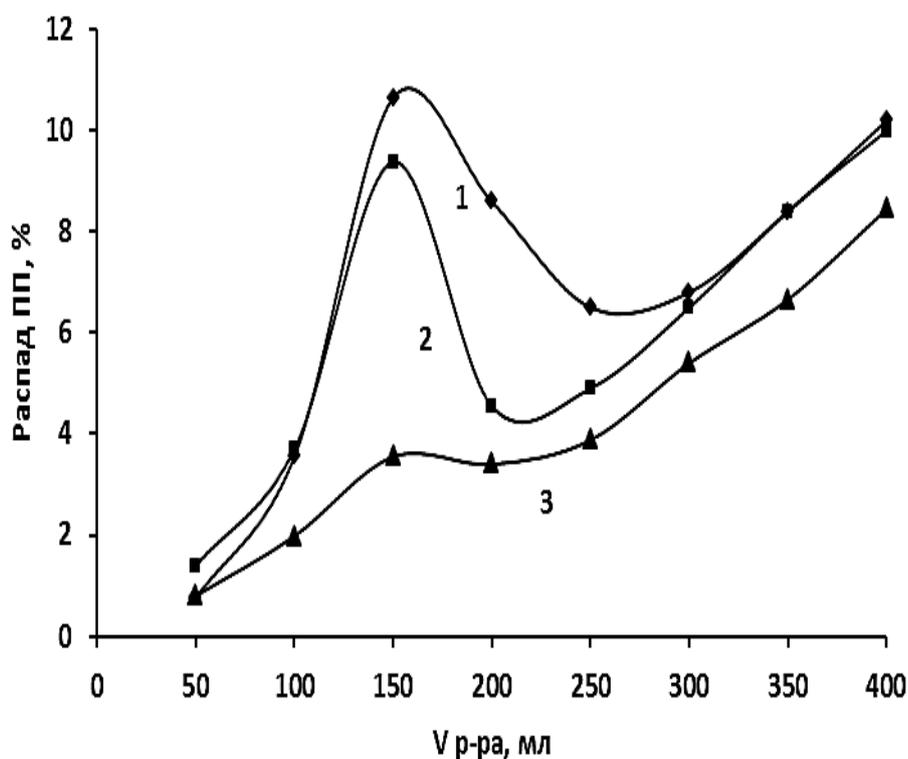


Рисунок 85 - Распад протопектина в зависимости от исходного значения pH гидролизующего агента. $\text{pH}_{\text{исх}}=1,2$ (1); 2,0 (2); 3,5 (3)

Закономерность изменения выхода микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов также остается неизменной для всех значений pH. Отличие проявляется в изменении содержания компонентов в каждой фракции и смещении области стабилизации выхода ПВ. С увеличением значения pH снижается выход всех продуктов распада протопектина (рис. 86-88). Особенно резкое отличие наблюдается для микрогеля, выход которого при $\text{pH}=3,5$ минимален и не превышает 1,6 % в точке максимума (рис. 86). Данный факт объясняется тем, что концентрации ионов водорода при $\text{pH}=3,5$ недостаточно для экстрагирования сетчатого полимера.

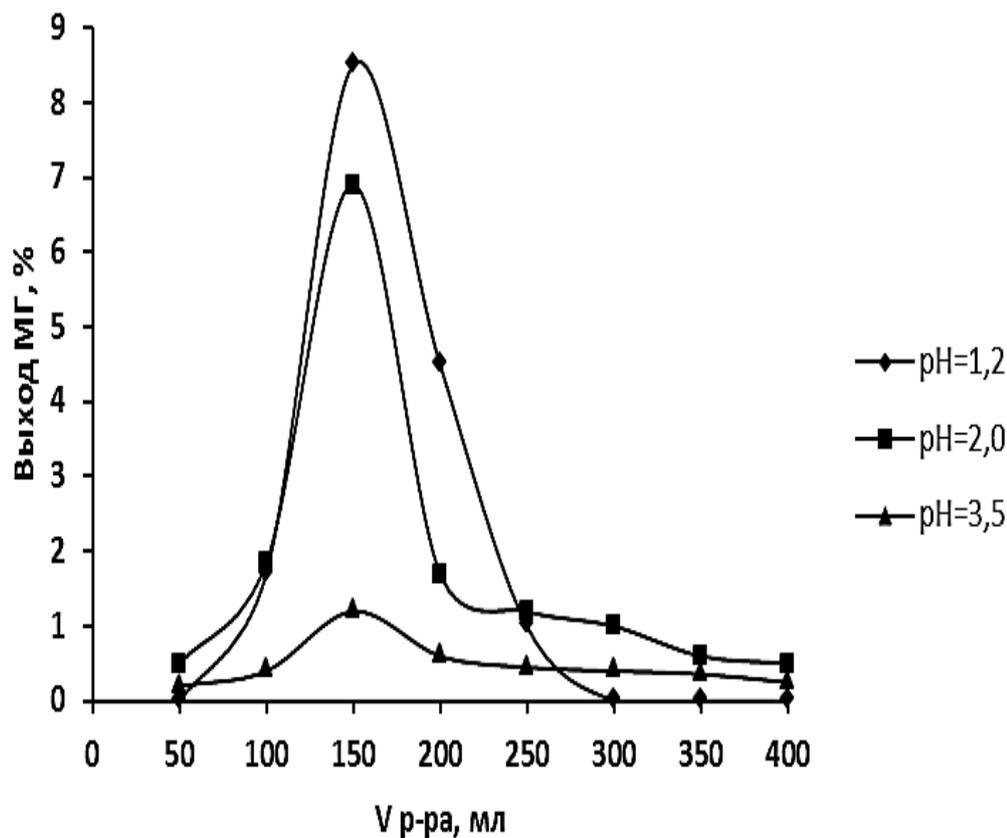


Рисунок 86 - Содержание микрогеля во фракциях в зависимости от исходного значения pH гидролизующего агента.

Суммарный выход пектиновых веществ при pH=2,0 снижается на 4 % и на 7 % при pH=3,5, по сравнению с pH=1,2. При этом диапазон стабилизации выхода ПВ, приходящийся при pH=1,2 на 200-400 мл, смещается в область 350-400 мл для pH=2,0. При применении гидролизующего агента с pH=3,5 стабилизации выхода не наблюдается. Выход пектиновых веществ при этом непрерывно увеличивается (рис. 87).

Численные значения выхода олигосахаридов остаются неизменными при всех исследованных pH гидролизующего агента (рис. 88).

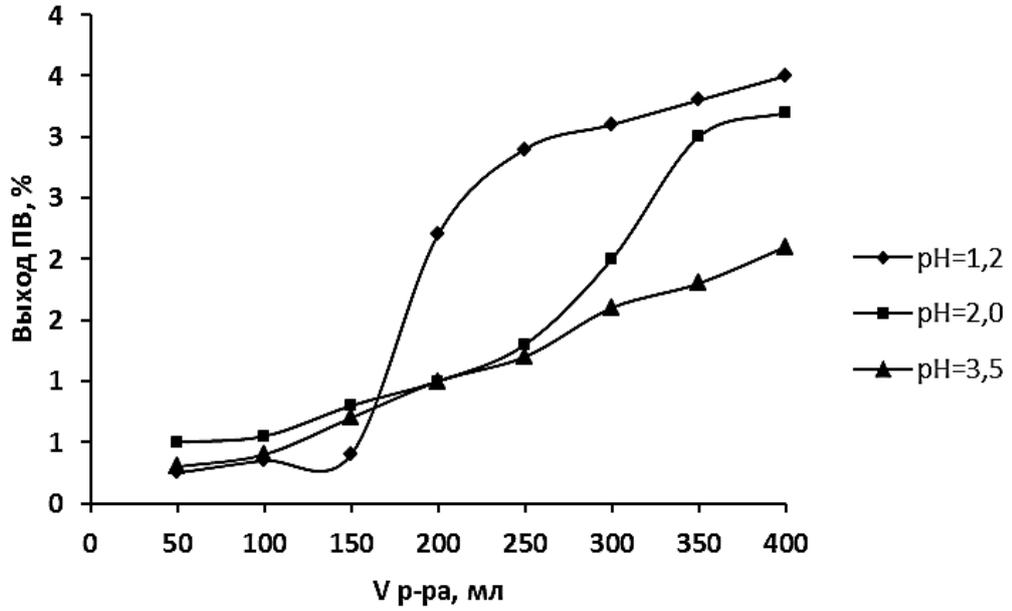


Рисунок 87 - Содержание пектиновых веществ во фракциях в зависимости от исходного значения pH гидролизующего агента.

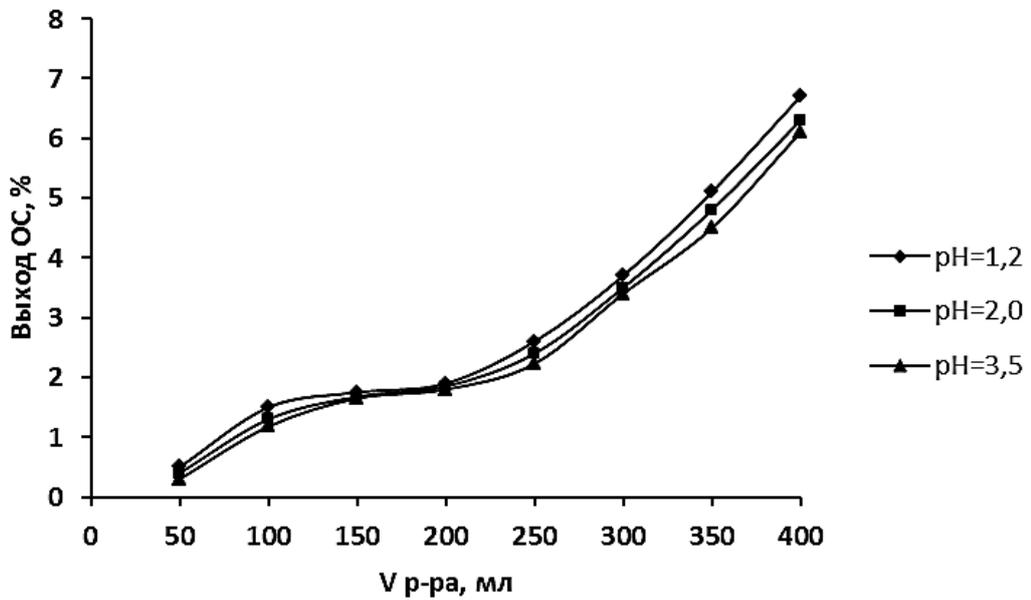


Рисунок 88 - Содержание олигосахаридов во фракциях в зависимости от исходного значения pH гидролизующего агента.

Содержание звеньев галактуроновой кислоты, как во фракциях микрогеля, так и во фракциях пектиновых веществ, выше при pH=1,2. С увеличе-

нием значения рН значение данного параметра значительно снижается (табл. 25). Содержание свободных карбоксильных групп ГК снижается для всех фракций микрогеля и пектиновых веществ (табл. 26). Соответственно, увеличивается содержание этерифицированных карбоксильных групп (табл. 27) и значение степени этерификации, что еще раз подтверждает каталитическое действие гидролизующего агента (табл. 28). Увеличение рН гидролизующего агента негнativamente сказывается на чистоте целевых продуктов. Содержание балластных веществ, как во фракциях микрогеля, так и пектиновых веществ увеличивается, особенно при рН=3,5 (табл. 29).

Таблица 25

Содержание звеньев галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля и пектиновых веществ, полученных при различных рН гидролизующего агента

V р-ра, мл	МГ			ПВ		
	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5
50	-	63,0	61,2	40,8	38,4	34,8
100	64,2	63,6	62,4	56,4	54,0	48,0
150	82,2	81,0	76,8	63,6	60,0	52,8
200	70,8	70,2	67,2	72,0	70,8	57,0
250	67,2	66,0	64,8	76,2	74,0	58,8
300	-	63,0	60,6	74,4	72,0	56,4
350	-	62,4	58,8	68,4	66,0	53,4
400	-	60,0	54,0	60,6	60,0	52,2

Таблица 26

Содержание свободных карбоксильных групп во фракциях микрогеля и пектиновых веществ, полученных при различных рН гидролизующего агента

V р-ра, мл	МГ			ПВ		
	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5
50	-	10,62	10,80	10,08	10,44	10,62
100	10,26	10,44	10,62	9,72	10,08	10,26
150	9,18	9,36	9,36	9,36	9,54	9,72
200	9,36	9,54	9,72	8,28	8,64	9,00
250	10,80	10,98	11,16	7,92	8,28	8,64
300	-	11,16	11,34	8,10	8,64	8,82
350	-	11,16	11,52	8,64	9,00	9,36
400	-	11,16	11,70	9,36	9,72	10,08

Таблица 27

Содержание этерифицированных карбоксильных групп во фракциях микрогеля и пектиновых веществ, полученных при различных рН гидролизующего агента

V р-ра, мл	МГ			ПВ		
	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5
50	-	4,86	4,68	4,86	4,14	3,96
100	5,22	5,04	4,86	5,40	5,04	4,68
150	7,20	7,20	6,84	5,76	5,58	5,40
200	6,30	6,12	6,12	7,92	7,56	7,20
250	4,68	4,68	4,50	8,28	7,92	7,56
300	-	4,50	4,32	8,10	7,20	7,02
350	-	4,32	4,14	6,84	6,54	6,48
400	-	4,32	3,96	5,76	5,40	5,58

Таблица 28

Степень этерификации фракций микрогеля и пектиновых веществ,
полученных при различных рН гидролизующего агента

V р-ра, мл	МГ			ПВ		
	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5
50	-	31,40	30,23	32,53	28,40	27,16
100	33,72	32,56	31,40	35,71	33,33	31,33
150	43,96	43,48	42,22	38,10	36,90	35,71
200	40,23	39,08	38,64	48,89	46,67	44,44
250	30,23	29,89	28,74	51,11	48,89	46,67
300	-	28,74	27,59	50,00	45,45	44,32
350	-	27,91	26,44	44,19	43,18	40,91
400	-	27,91	25,29	39,53	35,71	35,63

Таблица 29

Содержание балластных веществ во фракциях микрогеля и пектиновых ве-
ществ, полученных при различных рН гидролизующего агента

V р-ра, мл	МГ			ПВ		
	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5	рН=1,2	рН=2,0	рН=3,5
50	-	9	9,4	5,2	6,1	7,2
100	7,0	8,3	9,0	4,9	5,8	6,8
150	4,6	5,2	7,8	4,6	5,3	6,5
200	5,1	5,8	7,9	4,2	4,8	5,4
250	5,6	6,3	8,4	3,5	4,4	4,9
300	-	6,7	8,8	3,8	4,6	5,2
350	-	7,1	9,2	4,1	5,1	6,00
400	-	7,7	9,6	4,7	5,4	6,4

Таким образом, оптимальными значениями $pH_{исх}$ гидролизующего агента для непрерывного фракционирования продуктов распада протопектина в динамическом режиме, при которых происходит максимальное извлечение целевых продуктов из растительной стенки и сохраняется их качество, является 1,2 и 2,0 [280-285].

Влияние скорости потока элюанта на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов.

Исследование проводили при температуре процесса $85^{\circ}C$, pH гидролизующего агента 1,2. Скорость потока варьировали от 3 мл/мин до 6 мл/мин. Вне зависимости от значения скорости потока элюанта, закономерность суммарного распада протопектина остается схожей. В кинетических кривых появляется максимум, приходящейся на третью фракцию (150 мл) при скорости элюанта 5 и 6 мл/мин. При скорости 4 мл/мин максимум смещается в область четвертой фракции (200 мл). При скорости 3 мл/мин область имеет не-большой максимум, приходящийся на пятую фракцию (250 мл). Далее, распад ПП непрерывно увеличивается при всех значениях скорости потока (рис. 89).

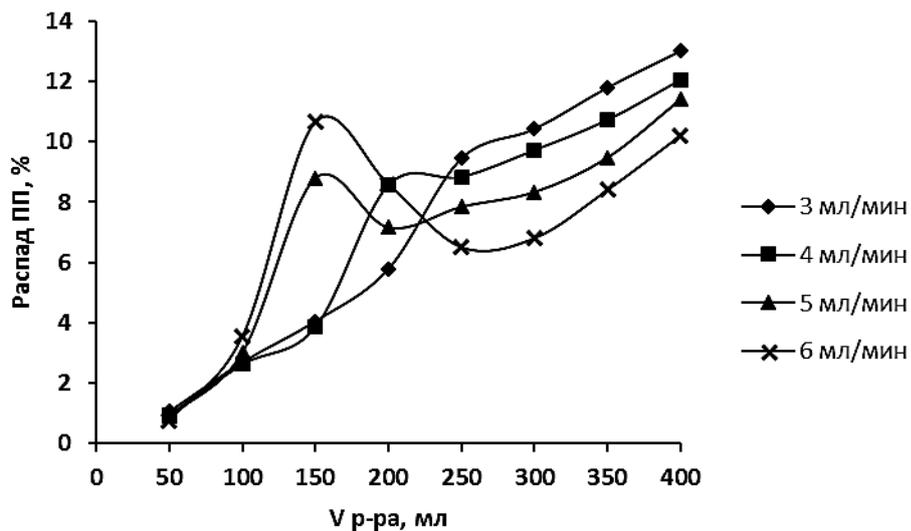


Рисунок 89 - Суммарный распад протопектина в зависимости от скорости потока элюанта.

Снижение скорости потока элюанта и, соответственно увеличение продолжительности контакта сырья и проэкстрагированных пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом, приводит к увеличению суммарного распада протопектина. Так, при скорости 6 мл/мин содержание всех фракций пектиновых полисахаридов составляет 55,45 %. При скорости 5 мл/мин данная величина увеличивается до 56,88 % и при скорости 4 мл/мин и 3 мл/мин до 57,29 и 58,23 %, соответственно (рис. 89).

Схожая закономерность смещения областей максимума наблюдается также для выхода микрогеля (рис. 90). В кинетике выхода пектиновых веществ в зависимости от снижения скорости потока элюанта смещаются области стабилизации, аналогично смещению областей максимума распада ПП и выхода МГ (рис. 91). Снижение скорости потока элюанта приводит к уменьшению численных значений выхода микрогеля и пектиновых веществ (рис. 90-91). При скорости потока 6 мл/мин суммарный выход микрогеля составляет 15,7 %, при 5 мл/мин – 13,23, при 4 мл/мин – 11,61, при 3 мл/мин – 10,61 %. Выход ПВ составляет 16,0, 15,81, 13,85 и 12,66 % для скорости 6, 5, 4 и 3 мл/мин, соответственно.

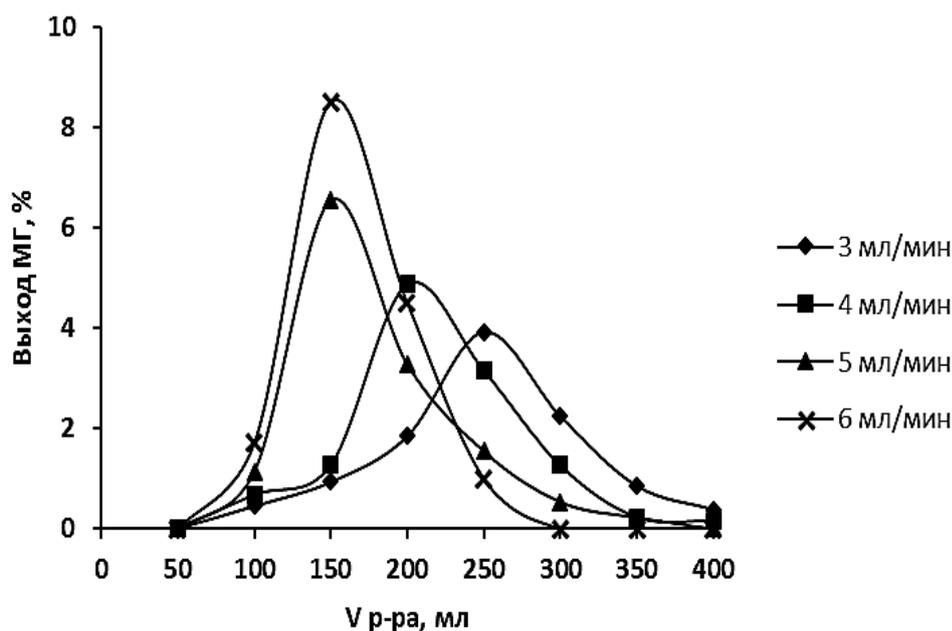


Рисунок 90 - Выход микрогеля в зависимости от скорости потока элюанта.

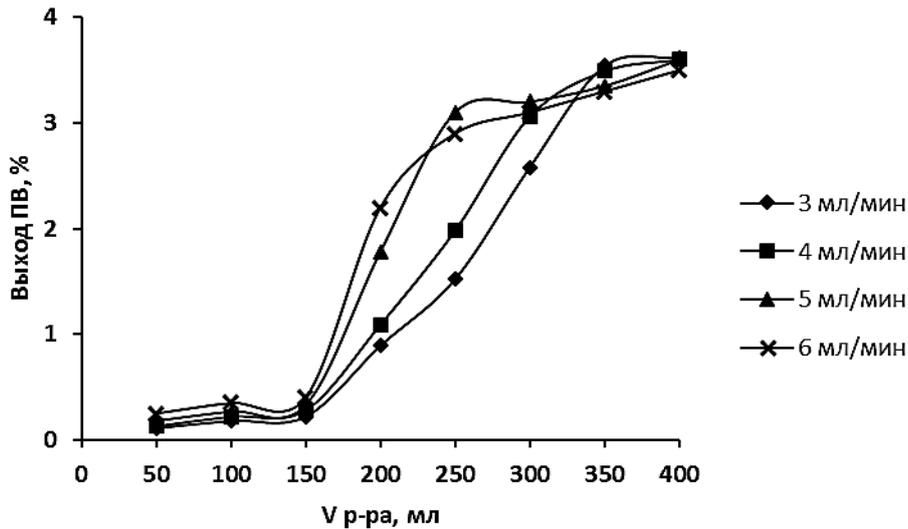


Рисунок 91 - Выход пектиновых веществ в зависимости от скорости потока элюанта

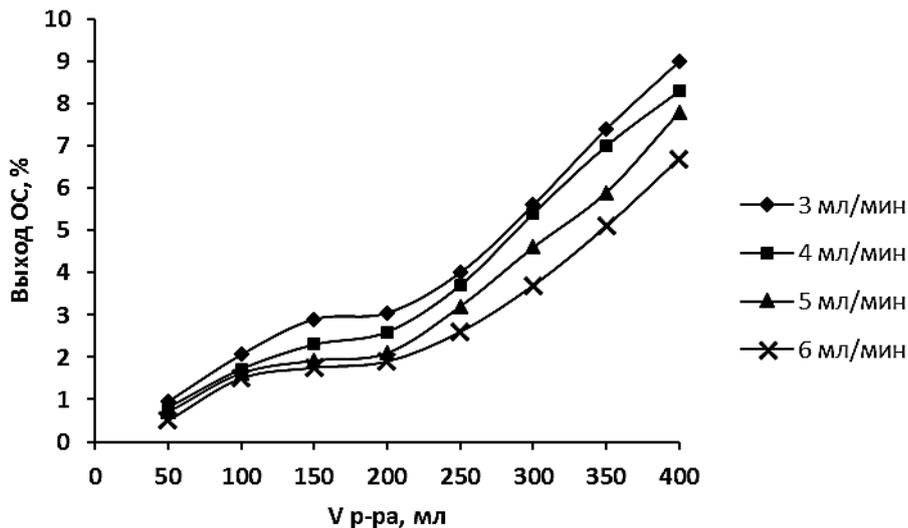


Рисунок 92 - Выход олигосахаридов в зависимости от скорости потока элюанта.

Для олигосахаридов изменение скорости потока гидролизующего агента не оказывает влияния на закономерность изменения выхода, но уменьшение скорости приводит к увеличению значений выхода ОС (рис. 92). При скорости потока элюанта 6 мл/мин выход ОС составляет 23,75 %, при скорости 5, 4 и 3 мл/мин – 27,84, 31,83 и 34,96 %, соответственно.

Макромолекулы протопектина при низкой скорости потока, подвергаются длительному воздействию кислоты, что приводит к снижению значений выхода МГ и ПВ, увеличению выхода ОС и распада ПП. Данная закономерность еще раз подтверждает достоверность представления о распаде протопектина, как последовательной реакции превращения ПП в микрогель, пектиновые вещества и, затем, в олигосахариды.

Содержание галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля и пектиновых веществ ГК изменяется аналогично закономерностям, характерным для суммарного распада протопектина и выходов МГ и ПВ, снижаясь по мере уменьшения скорости элюанта (рис. 93-94) и снижаясь в точках максимума на 2-6 %.

Степень этерификации фракций микрогеля и пектиновых веществ в зависимости от скорости потока гидролизующего агента изменяется аналогично зависимости содержания звеньев ГК. С уменьшением скорости степень этерификации, как МГ, так и ПВ снижается (рис. 95-96).

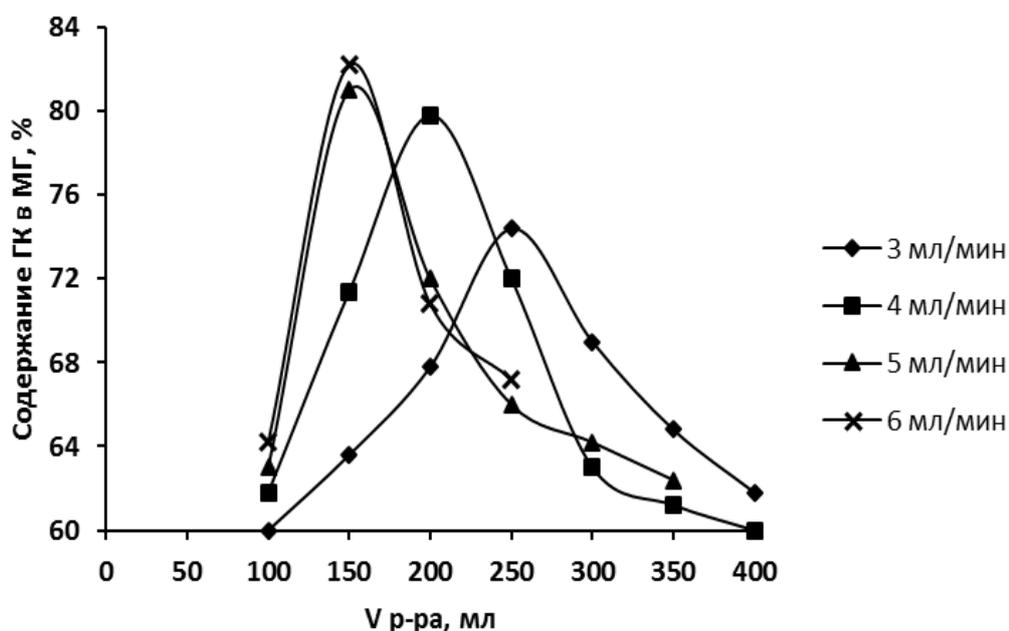


Рисунок 93 - Содержание галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля в зависимости от скорости потока элюанта.

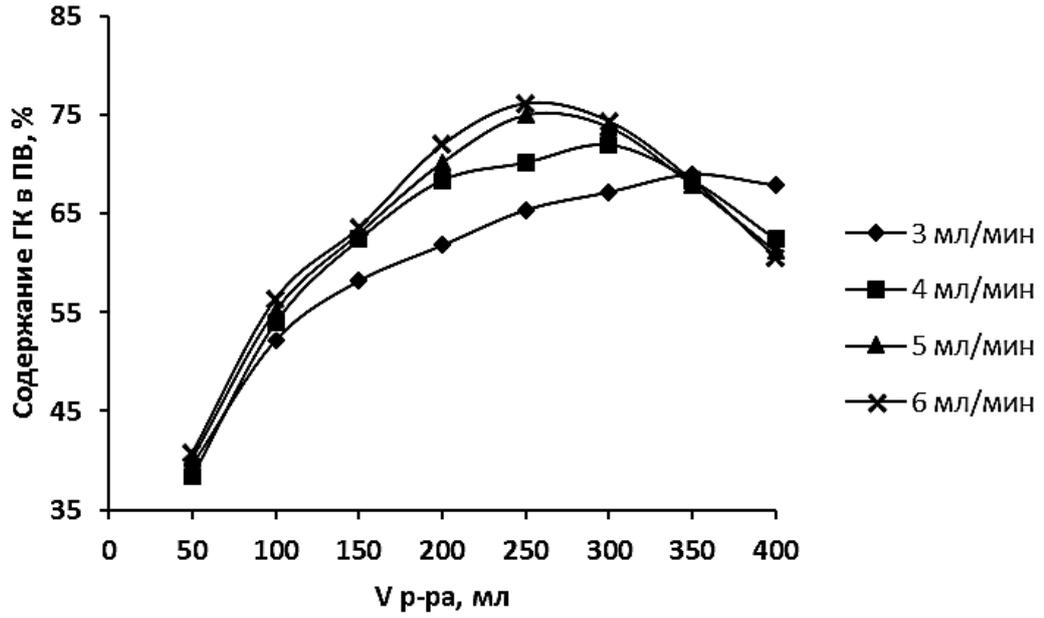


Рисунок 94 - Содержание галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля в зависимости от скорости потока элюанта.

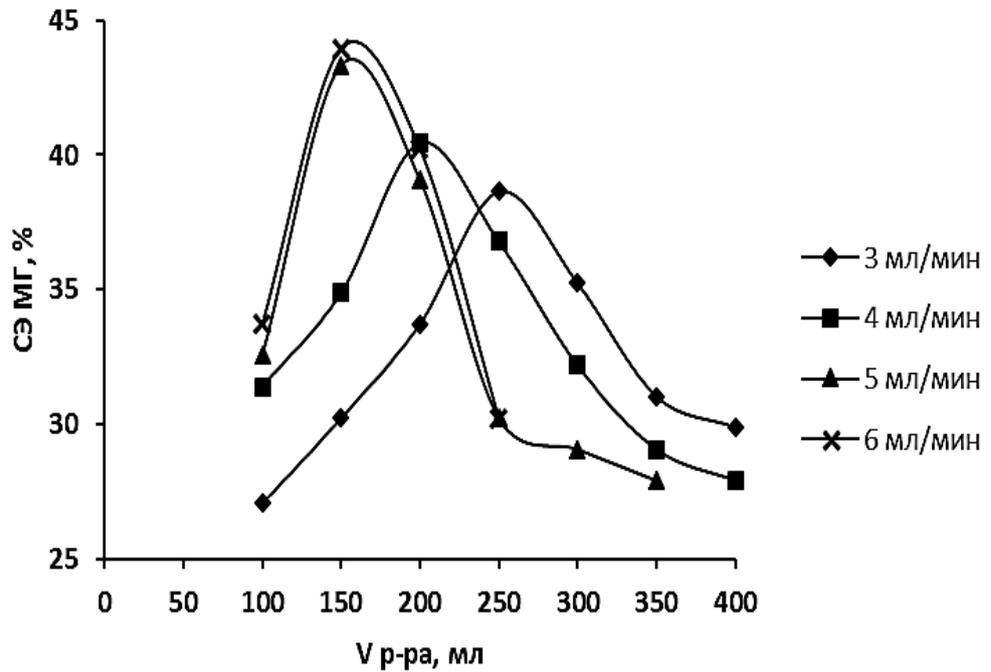


Рисунок 95 - Степень этерификации фракций микрогеля в зависимости от скорости потока элюанта.

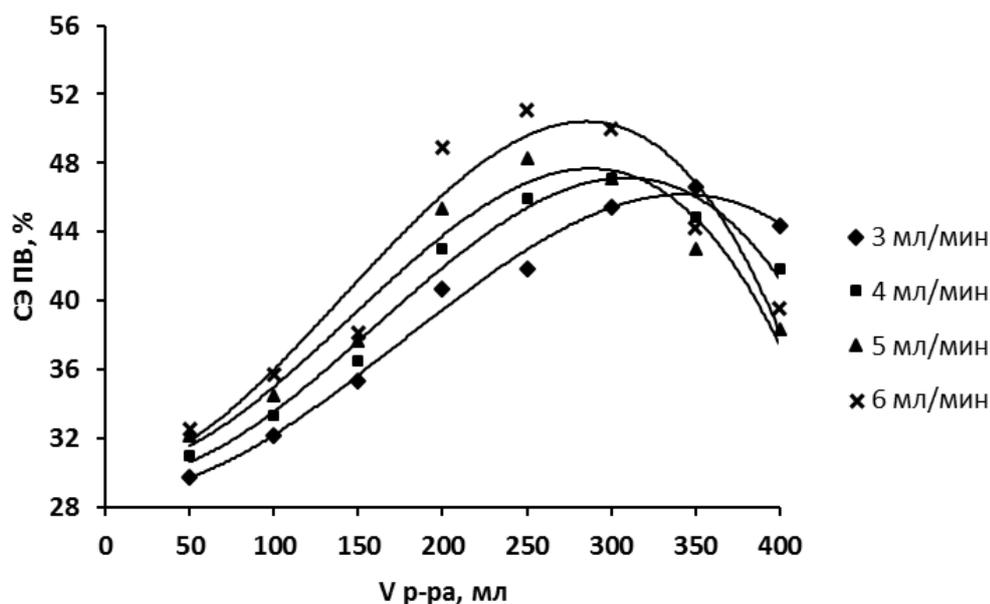


Рисунок 96 - Степень этерификации фракций пектиновых веществ в зависимости от скорости потока элюанта.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные параметры процесса гидролиз-экстракции в динамическом режиме и непрерывного фракционирования. Для обеспечения максимального извлечения продуктов распада протопектина из растительной клеточной стенки и сохранения их качества необходим следующий режим: температура процесса 85°C , $\text{pH}_{\text{исх}}$ гидролизующего агента 1,2-2,0, скорость потока элюанта 6 мл/мин.

3.4. Распад протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления

Метод гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов, положительным образом сказываясь на их качестве. Но, параметры процесса выделения пектиновых полисахаридов, в частности продолжительность экстракции, подбираются в зависимости от особенностей перерабатываемого

сырья [47]. В связи с этим было изучено влияние продолжительности процесса быстрой экстракции в интервале от 3-х до 10-и минут при снижающемся значении рН гидролизующего агента на выход и параметры целевых продуктов [287, 329-331].

Прочие параметры процесса гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления были следующими: температура 120°C, давление 1,5 атм., гидромодуль 1:20, рН 2,0. Значения выхода продуктов распада протопектина различного растительного сырья представлены в таблицах 30-36.

Таблица 30

Выход пектиновых полисахаридов выжимок яблок сорта
Графенштейнское красное, полученных в статическом режиме (85°C)
и под воздействием высокой температуры и давления (120°C)

Т, С	t, мин.	рНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	2,3	3,60	14,25	24,65	42,50	57,50
120	3	2,3	3,4	21,5	27,6	52,5	47
120	5	2,4	2,6	23,6	28,0	54,2	45,4
120	7	2,45	1,0	26,3	29,1	56,4	43,2
120	10	2,5	0,8	26,8	30,6	58,2	41,3

Таблица 31

Выход пектиновых полисахаридов тыквы, полученных в статическом режиме (85°C) и под воздействием высокой температуры и давления (120°C)

Т, С	t, мин.	рНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	3,45	10,81	4,97	77,87	93,65	6,35
120	3	3,05	1,19	2,24	73,71	77,14	22,86
120	5	2,35	7,16	1,77	72,15	81,08	18,92
120	7	2,95	8,68	3,77	76,92	89,36	10,64
120	10	3,00	7,43	3,92	77,23	88,58	11,42

Таблица 32

Выход пектиновых полисахаридов ревеня, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	рНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	2,80	1,11	12,36	35,03	48,5	51,50
120	3	2,80	3,64	15,00	27,55	46,19	53,81
120	5	2,85	3,18	17,50	29,32	50,00	50,00
120	7	3,00	2,73	18,00	31,36	52,09	47,91
120	10	3,10	1,81	18,98	34,85	55,64	44,36

Таблица 33

Выход пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	рНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	3,90	1,20	5,80	12,80	19,80	80,20
120	3	2,35	3,00	19,00	7,20	29,20	69,00
120	5	2,40	8,20	24,68	7,50	40,38	59,00
120	7	2,50	5,80	29,71	7,99	43,50	55,60
120	10	2,60	4,50	32,00	8,50	45,00	54,00

Таблица 34

Выход пектиновых полисахаридов мандарина, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	рНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	2,40	0,76	13,6	26,64	41,0	59,0
120	3	2,40	1,50	15,2	26,10	42,8	57,2
120	5	2,45	1,12	16,4	27,68	45,2	54,8
120	7	2,50	0,76	17,6	28,44	46,8	53,2
120	10	2,50	0,48	18,2	28,92	47,6	52,4

Таблица 35

Выход пектиновых полисахаридов свекловичного жома, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

T, С	t, мин.	pНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	2,25	1,00	8,20	48,14	57,34	42,66
120	3	2,30	1,92	9,80	47,40	59,12	40,88
120	5	2,35	1,60	10,44	48,96	61,00	39,00
120	7	2,40	1,28	12,58	49,34	63,20	36,80
120	10	2,50	0,84	14,46	49,50	64,80	35,20

Таблица 36

Выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов выжимок персика, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

T, С	t, мин.	pНкон	МГ	ПВ	ОС	сумма	КС
85	60	2,30	0,86	6,50	37,84	45,20	54,80
120	3	2,35	5,04	6,88	35,28	47,20	52,80
120	5	2,40	4,28	7,20	43,36	54,84	45,16
120	7	2,50	3,70	8,42	45,32	57,44	42,56
120	10	2,55	2,40	8,98	48,16	59,54	40,46

При применении метода гидролиз-экстракции под давлением, распад протопектина и значения выхода всех фракций, практически во всех случаях, даже при минимальной продолжительности процесса превышают аналогичные значения метода сравнения – гидролиз-экстракции в статическом режиме (табл. 30-36). Выход микрогеля для различных видов растительного сырья с увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления снижается, за исключением корзинки подсолнечника и выжимок тыквы (табл. 31 и 33). Для них в кинетике

выхода наблюдается максимум. При увеличении продолжительности процесса выход пектиновых веществ и олигосахаридов закономерно возрастает и несколько стабилизируется в области 7-10 минут для всех видов сырья. При этом для плодов тыквы отличительной чертой является высокое содержание олигосахаридов, численное значение выхода которых возрастает при увеличении продолжительности процесса, несколько стабилизируясь при 5-10-минутной экстракции (табл. 31). Снижение выхода МГ и увеличение количества ПВ и ОС указывает на последовательное превращение протопектина в сетчатый полимер – микродель, далее в полимер с разветвленной структурой – пектиновые полисахариды и низкомолекулярные остатки – ОС.

Таблица 37

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов яблок сорта Графенштейнское красное, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	70,00	7,98	8,60	52,00	0,25	50,23	6,80
120	3	68,40	7,56	9,00	54,35	0,25	54,47	27,6
120	5	70,20	7,92	8,64	52,17	0,25	53,68	20,5
120	7	72,00	8,10	8,28	50,55	0,25	52,74	19,4
120	10	74,40	8,10	8,28	50,55	0,25	52,66	18,1

Таблица 38

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов тыквы, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	64,8	1,80	10,80	85,71	0,50	58,32	9,64
120	3	72,0	1,98	10,80	84,51	0,25	56,12	6,02
120	5	75,0	2,34	10,44	81,69	0,25	54,89	17,93
120	7	70,8	2,16	10,08	82,35	0,25	55,42	14,20
120	10	61,2	1,98	10,62	84,29	0,25	55,78	10,74

Таблица 39

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов ревеня, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

T, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	81,6	7,74	7,92	50,57	0,5	45,63	5,6
120	3	78,0	8,1	7,92	49,44	0,5	45,52	15,4
120	5	81,6	7,92	7,92	50,00	0,5	45,66	13,7
120	7	84,0	7,74	8,10	51,14	0,5	45,89	12,4
120	10	85,2	7,56	8,28	52,27	0,5	46,32	10,9

Таблица 40

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

T, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	56,40	10,08	5,22	34,12	1,25	29,14	12,90
120	3	70,00	9,90	6,30	38,88	1,00	35,40	36,32
120	5	74,00	11,88	4,32	26,37	1,25	26,12	33,41
120	7	76,00	12,60	3,96	23,91	1,50	22,05	30,76
120	10	76,20	12,78	3,60	21,98	1,50	21,14	26,46

При применении метода гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления качество пектиновых веществ, судя по содержанию ГК в составе звеньев макромолекул ПВ, при выбранных условиях реакции для всех видов сырья получается достаточно высоким (табл. 37-43). Для всех исследованных образцов с ростом продолжительности процесса происходит непрерывное обогащение звеньями ГК. Значение степени этерификации при этом практически остается неизменным (табл. 37-43). Наибольшее

содержание звеньев галактуроновой кислоты наблюдается у ревеня (от 78,0 до 85,2%), что указывает на преобладание линейных цепей гомогалактурона в пектиновых макромолекулах данного вида сырья (табл. 39).

Таблица 41

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов мандарина, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	73,8	3,96	11,88	75,00	0,75	44,23	9,8
120	3	74,4	4,32	11,34	72,41	0,5	42,13	23,2
120	5	75,6	4,50	11,16	71,26	0,5	41,98	18,7
120	7	76,2	4,86	10,80	68,97	0,5	41,56	14,6
120	10	76,2	4,86	10,80	68,97	0,5	41,62	15,3

Таблица 42

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов свекловичного жома, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

Т, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	75,6	9,36	6,3	40,23	0,75	38,96	7,8
120	3	77,4	9,72	5,94	37,93	1,00	38,63	16,4
120	5	78,0	9,90	5,76	36,78	1,00	38,50	14,1
120	7	78,6	10,26	5,40	34,48	1,00	38,22	11,5
120	10	78,6	10,44	5,22	33,33	1,00	38,35	9,2

Таблица 43

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов выжимок персика, полученных в статическом режиме (85°С) и под воздействием высокой температуры и давления (120°С)

T, С	t, мин.	ГК	Кс	Кэ	СЭ	Ca ²⁺	S, г/г	БВ
85	60	65,28	0,72	13,50	94,94	0,25	58,91	12,30
120	3	65,40	0,72	13,32	94,87	0,25	58,52	26,20
120	5	66,00	0,54	12,60	95,89	0,25	59,00	24,24
120	7	67,20	0,36	12,78	97,26	0,25	59,03	21,30
120	10	67,80	0,36	12,78	97,26	0,25	58,98	18,90

Исключением являются пектиновые вещества корзинки подсолнечника, значение степени этерификации которых с ростом продолжительности процесса несколько снижается. Причиной этого может быть деэтерификация метильных групп звеньев галактуроновой кислоты и разрыв макромолекулы полисахаридного матрикса, прежде всего по этерифицированным остаткам ГК (табл. 40).

В таблицах 44-52, в качестве примера, представлены экспериментальные данные выходов фракций протопектина корзинки подсолнечника, яблочных выжимок и апельсиновых корок, полученные при гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления при P = 1,5-3 атм. и T = 100-140°С. Увеличение давления и температуры приводит к ускорению процесса распада протопектина всех видов растительного сырья и увеличению выхода пектиновых веществ и олигосахаридов (табл. 44-52). Увеличение давления до 3 атм. вызывает снижение выхода МГ. При этом максимальный выход ПВ ЯВ, АК и КП под воздействием высокой температуры и давления составляет 27,15%, 18,67% и 32,37% соответственно. В статическом режиме при температуре 85°С данный показатель составляет: 22,0%, 15,19% и 5,8% [268, 269, 287, 329-331].

Таблица 44

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника
при P=1,5 атм.

T, C	t, мин	pНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
85	60	3,9	1,2	5,8	12,8	19,8	80,2	56,4	10,08	5,22	34,12	12,9
100	3	2,3	2,24	12,3	6,06	20,6	79,4	58,2	10,26	5,4	34,48	37,96
	5	2,33	6,1	20,52	6,18	32,8	67,2	62,4	12,06	4,14	25,56	35,64
	7	2,45	4,76	23,98	6,31	35,05	64,95	64,8	12,78	3,78	22,83	32,62
	10	2,48	3,82	26,72	6,46	37	63	66,24	12,96	3,6	21,74	28,06
120	3	2,35	3,00	19,00	7,20	29,20	69,00	70,00	9,90	6,30	38,88	36,32
	5	2,4	8,20	24,68	7,50	40,38	59,00	74,00	11,88	4,32	26,37	33,41
	7	2,5	5,80	29,71	7,99	43,50	55,60	76,00	12,60	3,96	23,91	30,76
	10	2,6	4,50	32,00	8,50	45,00	54,00	76,20	12,78	3,60	21,98	26,46
130	3	2,41	3,62	23,45	7,43	34,5	65,5	70,08	9,54	6,66	41,11	35,11
	5	2,46	8,34	26,92	7,82	43,08	56,92	74,4	10,8	5,4	33,33	30,45
	7	2,52	6,21	31,72	8,24	46,17	53,83	76,2	11,52	5,04	30,43	27,97
	10	2,64	4,8	32,9	9,1	46,8	53,2	76,8	11,7	4,86	29,35	22,13
140	3	2,5	4,12	24,89	7,59	36,6	63,4	72	9,36	6,84	42,22	29,83
	5	2,68	8,53	28,14	8,13	44,8	55,2	74,88	9,9	6,3	38,89	25,26
	7	2,7	6,58	33,59	8,53	48,7	51,3	76,8	10,26	5,94	36,67	21,78
	10	2,72	5,13	35,56	9,31	50	50	76,56	10,26	5,94	36,67	18,23

Таблица 45

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника
при Р=2,0 атм.

Т, С	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
100	3	2,32	2,15	12,95	7,20	23,67	76,33	58,56	9,90	5,76	36,78	35,48
	5	2,4	4,80	21,34	7,50	35,85	64,15	62,88	11,7	4,5	27,78	33,77
	7	2,47	3,92	25,31	7,99	37,62	62,38	65,04	12,60	3,96	23,91	31,06
	10	2,5	2,87	27,84	8,50	38,58	61,42	66,6	12,78	3,78	22,83	27,12
120	3	2,37	2,56	19,72	9,37	31,65	68,35	70,2	9,72	6,66	40,66	35,22
	5	2,43	6,23	26,38	9,51	42,12	57,88	74,88	11,52	4,68	28,89	31,48
	7	2,51	4,87	30	9,9	44,77	55,23	76,2	12,24	4,32	26,09	27,54
	10	2,62	3,50	32,24	12,26	48,00	52,00	76,8	12,42	3,78	23,33	24,86
130	3	2,39	3,26	23,96	8,66	35,88	64,12	70,56	9,36	6,84	42,22	34
	5	2,46	7,53	27,83	9,24	44,60	55,40	75,36	10,62	5,58	34,44	28,92
	7	2,52	5,3	32,2	9,85	47,35	52,65	76,56	11,34	5,22	31,52	26,63
	10	2,64	4,02	33,83	11,15	49,00	51,00	77,04	11,52	5,04	30,43	21,6
140	3	2,41	3,71	25,12	8,37	37,20	62,80	72,6	9,18	7,02	43,33	29,1
	5	2,47	7,93	28,39	8,78	45,10	54,90	75,6	9,72	6,48	40	24,36
	7	2,52	6,14	34,52	9,14	49,80	50,20	77,04	10,08	6,12	37,78	20,96
	10	2,65	4,72	36,21	10,14	51,07	48,93	76,8	10,08	6,12	37,78	17,63

Таблица 46

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника
при Р=3,0 атм.

Т, С	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
100	3	2,35	2,1	13,62	8,1	23,82	76,18	60	9,54	6,3	39,77	33,12
	5	2,43	3,9	22,08	9,98	35,96	64,04	63,36	11,16	5,04	31,11	31,42
	7	2,5	3,63	26,17	10	39,8	60,2	65,4	12,06	4,14	25,56	29,55
	10	2,52	2,52	28,55	10	41,07	58,93	67,2	12,42	3,78	23,33	25,63
120	3	2,38	2,31	20,2	11,56	34,07	65,93	70,8	9,36	6,66	41,57	31,24
	5	2,45	4,42	27,97	12,13	44,52	55,48	75,6	10,98	5,22	32,22	29,32
	7	2,53	4,12	30,4	12,24	46,76	53,24	76,8	11,88	4,5	27,47	24,9
	10	2,63	2,6	32,37	14,92	49,89	50,11	76,8	12,24	3,96	24,44	22,71
130	3	2,4	2,83	24,65	9,02	36,5	63,5	71,04	9	7,02	43,82	29,79
	5	2,47	5,62	29,7	9,76	45,08	54,92	76,08	10,44	5,76	35,56	26
	7	2,55	4,46	33,79	10,57	48,82	51,18	77,28	11,16	5,4	32,61	23,3
	10	2,65	3,6	35,06	12,04	50,7	49,3	77,28	11,34	5,22	31,52	20,16
140	3	2,42	3,24	26,32	9,24	38,8	61,2	72,96	8,82	7,2	44,94	27,64
	5	2,49	6,21	29,98	9,81	46	54	76,56	9,54	6,66	41,11	23,68
	7	2,57	5,3	36,3	10,07	51,67	48,33	77,4	9,9	6,3	38,89	19,12
	10	2,66	4,11	37,04	10,85	52	48	77,04	9,9	6,3	39,56	15,81

Таблица 47

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника при T=100°C

Р, Ат	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
1,5	3	2,3	2,24	12,3	6,06	20,6	79,4	58,2	10,26	5,4	34,48	37,96
	5	2,33	6,1	20,52	6,18	32,8	67,2	62,4	12,06	4,14	25,56	35,64
	7	2,45	4,76	23,98	6,31	35,05	64,95	64,8	12,78	3,78	22,83	32,62
	10	2,48	3,82	26,72	6,46	37	63	66,24	12,96	3,6	21,74	28,06
2	3	2,32	2,15	12,95	7,20	23,67	76,33	58,56	9,90	5,76	36,78	35,48
	5	2,4	4,80	21,34	7,50	35,85	64,15	62,88	11,7	4,5	27,78	33,77
	7	2,47	3,92	25,31	7,99	37,62	62,38	65,04	12,60	3,96	23,91	31,06
	10	2,5	2,87	27,84	8,50	38,58	61,42	66,6	12,78	3,78	22,83	27,12
3	3	2,35	2,1	13,62	8,1	23,82	76,18	60	9,54	6,3	39,77	33,12
	5	2,43	3,9	22,08	9,98	35,96	64,04	63,36	11,16	5,04	31,11	31,42
	7	2,5	3,63	26,17	10	39,8	60,2	65,4	12,06	4,14	25,56	29,55
	10	2,52	2,52	28,55	10	41,07	58,93	67,2	12,42	3,78	23,33	25,63

Таблица 48

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина
корзинки подсолнечника при $T=120^{\circ}\text{C}$

Р, Ат	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
1,5	3	2,35	3,00	19,00	7,20	29,20	69,00	70	9,90	6,30	38,88	36,32
	5	2,4	8,20	24,68	7,50	40,38	59,00	74	11,88	4,32	26,37	33,41
	7	2,5	5,80	29,71	7,99	43,50	55,60	76	12,60	3,96	23,91	30,76
	10	2,6	4,50	32,00	8,50	45,00	54,00	76,2	12,78	3,60	21,98	26,46
2	3	2,37	2,56	19,72	9,37	31,65	68,35	70,2	9,72	6,66	40,66	35,22
	5	2,43	6,23	26,38	9,51	42,12	57,88	74,88	11,52	4,68	28,89	31,48
	7	2,51	4,87	30	9,9	44,77	55,23	76,2	12,24	4,32	26,09	27,54
	10	2,62	3,50	32,24	12,26	48	52,00	76,8	12,42	3,78	23,33	24,86
3	3	2,38	2,31	20,2	11,56	34,07	65,93	70,8	9,36	6,66	41,57	31,24
	5	2,45	4,42	27,97	12,13	44,52	55,48	75,6	10,98	5,22	32,22	29,32
	7	2,53	4,12	30,4	12,24	46,76	53,24	76,8	11,88	4,5	27,47	24,9
	10	2,63	2,6	32,37	14,92	49,89	50,11	76,8	12,24	3,96	24,44	22,71

Таблица 49

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника
при T=130°C

Р, Ат	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
1,5	3	2,41	3,62	23,45	7,43	34,5	65,5	70,08	9,54	6,66	41,11	35,11
	5	2,46	8,34	26,92	7,82	43,08	56,92	74,4	10,8	5,4	33,33	30,45
	7	2,52	6,21	31,72	8,24	46,17	53,83	76,2	11,52	5,04	30,43	27,97
	10	2,64	4,8	32,9	9,1	46,8	53,2	76,8	11,7	4,86	29,35	22,13
2	3	2,39	3,26	23,96	8,66	35,88	64,12	70,56	9,36	6,84	42,22	34
	5	2,46	7,53	27,83	9,24	44,6	55,40	75,36	10,62	5,58	34,44	28,92
	7	2,52	5,3	32,2	9,85	47,35	52,65	76,56	11,34	5,22	31,52	26,63
	10	2,64	4,02	33,83	11,15	49	51,00	77,04	11,52	5,04	30,43	21,6
3	3	2,4	2,83	24,65	9,02	36,5	63,5	71,04	9	7,02	43,82	29,79
	5	2,47	5,62	29,7	9,76	45,08	54,92	76,08	10,44	5,76	35,56	26
	7	2,55	4,46	33,79	10,57	48,82	51,18	77,28	11,16	5,4	32,61	23,3
	10	2,65	3,6	35,06	12,04	50,7	49,3	77,28	11,34	5,22	31,52	20,16

Таблица 50

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина
корзинки подсолнечника при T=140°C

Р, Ат	t, мин	рНк	выход фракций, г					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
1,5	3	2,5	4,12	24,89	7,59	36,6	63,4	72	9,36	6,84	42,22	29,83
	5	2,68	8,53	28,14	8,13	44,8	55,2	74,88	9,9	6,3	38,89	25,26
	7	2,7	6,58	33,59	8,53	48,7	51,3	76,8	10,26	5,94	36,67	21,78
	10	2,72	5,13	35,56	9,31	50	50	76,56	10,26	5,94	36,67	18,23
2	3	2,41	3,71	25,12	8,37	37,2	62,80	72,6	9,18	7,02	43,33	29,1
	5	2,47	7,93	28,39	8,78	45,1	54,90	75,6	9,72	6,48	40	24,36
	7	2,52	6,14	34,52	9,14	49,8	50,20	77,04	10,08	6,12	37,78	20,96
	10	2,65	4,72	36,21	10,14	51,07	48,93	76,8	10,08	6,12	37,78	17,63
3	3	2,42	3,24	26,32	9,24	38,8	61,2	72,96	8,82	7,2	44,94	27,64
	5	2,49	6,21	29,98	9,81	46	54	76,56	9,54	6,66	41,11	23,68
	7	2,57	5,3	36,3	10,07	51,67	48,33	77,4	9,9	6,3	38,89	19,12
	10	2,66	4,11	37,04	10,85	52	48	77,04	9,9	6,3	39,56	15,81

Таблица 51

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина выжимок
яблок сорта Графенштейнское красное при P=1,5 атм.

Т, С	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
85	60	2,31	2	22	20,60	44,6	55,4	49,8	4,5	11,34	71,59	5,7
100	3	2,26	3,4	19,65	23,20	46,25	53,75	48	4,5	10,98	70,93	15
	5	2,29	2,8	21,73	25,84	50,37	49,63	49,2	4,68	10,62	69,41	14,23
	7	2,35	2,26	22,37	31,87	56,5	43,5	50,4	4,86	10,62	68,60	12
	10	2,37	1,12	24,12	33,74	58,98	41,02	54	5,04	10,44	67,44	10,6
120	3	2,35	2,61	21,28	23,99	47,88	52,12	49,8	4,32	10,8	71,43	11,2
	5	2,4	2,07	22,79	28,42	53,28	46,72	54	4,68	10,62	69,41	10,8
	7	2,45	1,52	23,41	33,91	58,84	41,16	55,2	4,86	10,62	68,60	10,4
	10	2,5	0,84	25,43	34,21	60,48	39,52	57,6	5,04	10,44	67,44	9,8
130	3	2,45	1,62	23,95	27,80	53,37	46,63	54,6	4,32	11,16	72,09	10,9
	5	2,5	1,15	25,24	29,41	55,8	44,2	57,60	4,68	10,8	69,77	10
	7	2,55	0,84	25,56	33,81	60,21	39,79	58,2	4,68	10,62	69,41	9,7
	10	2,6	0,56	25,81	34,20	60,57	39,43	58,8	4,68	10,62	69,41	9,2
140	3	2,5	1,42	25,32	30,28	57,02	42,98	55,2	4,14	11,34	73,26	10,5
	5	2,6	0,98	26,61	32,58	60,17	39,83	58,8	4,5	10,98	70,93	9,3
	7	2,67	0,63	27,32	34,53	62,48	37,52	58,8	4,5	10,98	70,93	8,6
	10	2,72	0,45	27,15	35,95	63,55	36,45	58,2	4,5	10,98	70,93	7,9

Таблица 52

Выход и физико-химические параметры продуктов распада протопектина апельсина
при P=1,5 атм.

Т, С	t, мин	рНк	выход фракций, %					параметры ПВ, %				
			МГ	ПВ	ОС	Распад ПП	КС	ГК	Кс	Кэ	СЭ	БВ
85	60	2,73	0,48	15,19	19,85	35,52	64,48	63,60	3,78	11,16	74,70	4,60
110	3	2,85	2,18	14,64	17,27	34,09	65,91	64,80	4,14	11,70	73,86	12,23
	5	2,90	1,73	15,09	19,95	36,77	63,23	66,00	4,32	11,52	72,73	10,31
	7	2,91	1,43	15,37	22,66	39,46	60,54	67,20	4,50	11,34	71,59	9,98
	10	2,94	1,00	15,98	26,90	43,88	56,12	68,40	4,68	11,16	70,45	9,03
120	3	2,90	1,70	15,18	19,99	36,87	63,13	66,00	3,96	11,88	75,00	10,40
	5	2,93	1,50	16,25	21,38	39,13	60,87	67,20	4,14	11,70	73,86	8,20
	7	2,97	1,04	16,89	23,99	41,92	58,08	68,40	4,32	11,52	72,73	6,72
	10	3,00	0,60	17,08	27,99	45,67	54,33	69,00	4,50	11,34	71,59	6,15
130	3	2,92	1,15	16,01	23,52	40,68	59,32	67,20	3,78	12,06	76,14	9,81
	5	2,95	0,98	17,12	24,49	42,59	57,41	68,40	3,96	11,88	74,42	7,95
	7	2,98	0,62	17,78	26,63	45,03	54,97	69,60	4,14	11,70	73,86	6,12
	10	3,00	0,29	18,05	29,55	47,89	52,11	69,60	4,32	11,52	72,73	5,56
140	3	2,96	0,95	16,95	25,28	43,18	56,82	68,40	3,60	12,24	77,27	8,79
	5	2,99	0,76	18,87	25,45	45,08	54,92	70,20	3,78	12,24	76,40	6,34
	7	3,00	0,23	18,94	27,81	46,98	53,02	70,00	3,96	11,88	75,00	5,54
	10	3,01	0,18	18,67	29,45	48,30	51,70	69,60	4,14	11,52	73,56	5,02

Увеличение давления и температуры до 130°С для всех видов сырья приводят к обогащению пектиновых веществ звеньями галактуроновой кислоты. При температуре выше 130°С и продолжительности 10 мин., содержание ГК несколько снижается. Максимальное значение содержания галактуроновой кислоты для ЯВ, АК и КП составляет 58,8%, 70,2 и 76,8, соответственно. В то время как в статике данная величина составляет 49,8%, 63,6% и 56,4%.

Степень этерификации, снижающаяся с увеличением продолжительности процесса, с увеличением температуры и давления возрастает, при этом кинетическая кривая остается неизменной для всех образцов пектинов. Для ЯВ и АК изменение значения СЭ незначительно и не превышает 5%. Для КП варьирование параметров быстрой экстракции позволяет получить образцы со степенью этерификации от 21,74% до 42% [268, 269, 287, 329-331].

Молекулярно-массовые параметры пектиновых полисахаридов, полученных под воздействием высокой температуры и давления.

Изменение молекулярно-массовых параметров пектиновых веществ различного сырья носит несхожий характер и свидетельствует о влиянии сырьевого источника на свойства целевых продуктов [268, 269, 287, 329, 330].

В частности, для пектиновых веществ ЯВГ и КП наблюдается снижение молекулярной массы и показателя полидисперсности с ростом продолжительности процесса гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления (табл. 53-54).

Данный факт, а также низкие значения выходов микрогеля и пектиновых веществ при 3-минутном гидролизе указывают на экстрагирование в начале процесса нативных, еще не деградированных пектиновых макромолекул. Дальнейшее увеличение продолжительности высокотемпературного процесса приводит к разрушению агрегированных молекул пектина с одновременным снижением полидисперсности образцов, что указывает на обога-

щение пектиновых веществ в процессе гидролиз-экстракции линейными цепями гомогалактуронана [329, 330].

Таблица 53

Молекулярно-массовые параметры пектиновых веществ
выжимок яблок сорта Графенштейнское красное

t гидролиза, мин	T, C°	$Mw \cdot e^{-3}$, kD	Mw/Mn	$Mz \cdot e^{-3}$, kD	АГ, %
3	120	560,00	11,50	7736,00	31,50
5	120	370,00	8,00	7310,00	7,50
10	120	190,00	6,70	3806,00	15,00
60	85	134,00	3,80	1133,00	23,15

Таблица 54

Молекулярно-массовые параметры пектиновых веществ
корзинки подсолнечника

t гидролиза, мин	T, C°	$Mw \cdot e^{-3}$, kD	Mw/Mn	$Mz \cdot e^{-3}$, kD	АГ, %
3	120	5195,00	70,00	86660,00	36,50
5	120	175,00	5,00	1120,00	33,50
10	120	98,00	1,50	351,00	19,00
60	85	142,00	3,22	1692,00	40,00

Из представленных на рисунках 97 и 98 дифференциальных кривых молекулярно-массового распределения (ММР) видно, что в начале процесса пектиновые вещества яблочных выжимок и корзинки подсолнечника имеют широкое ММР. Но с увеличением продолжительности гидролиза высокомолекулярные агрегаты постепенно превращаются в образцы с узким молекулярно-массовым распределением. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 10 мин приводит к образованию молекул с бимодальным распределением. В целом, если низкая температура и длительная продолжительность процесса приводят к получению низкомолекулярных пектиновых

веществ с узким молекулярно-массовым распределением, то воздействие высокой температуры и давления метода быстрой экстракции даже за короткий промежуток времени оказывают более сильный эффект на распад протопектина ЯВ Г и КП.

Пектиновые вещества ревеня, полученные при 85°C, напротив, отличаются большей молекулярной массой и более полидисперсны по сравнению с ПВ, полученными при T=120°C и P=1,5 атм. (табл. 55) [287]. С увеличением продолжительности процесса ММР пектиновых веществ ревеня становится широким, а также возрастают значения молекулярной массы и полидисперсности (табл. 55, рис. 99). Принимая во внимание высокое значение Mw ПВ Рв, полученного при гидролиз-экстракции в статическом режиме при 85°C и продолжительности процесса 60 минут, можно сделать вывод, что высокомолекулярные фракции пектиновых полисахаридов в ревене локализованы во вторичной клеточной стенке. Кроме того, пектиновые вещества ревеня отличаются от ПВ, полученных из других источников растительного сырья тем, что они являются более термолабильными и подвергаются деградации при 120°C, даже за короткий период времени.

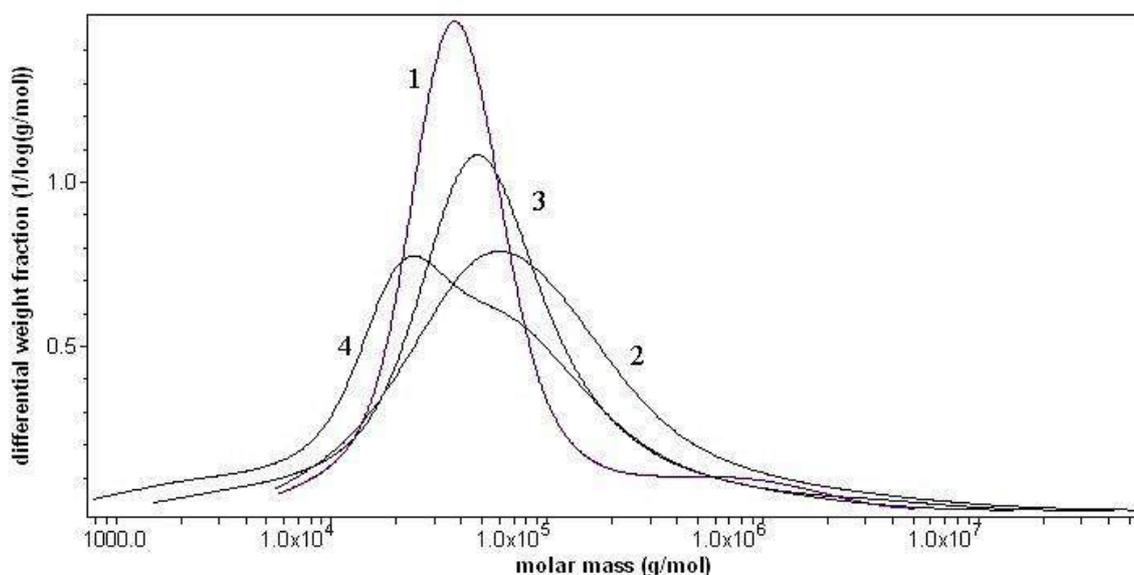


Рисунок 97 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения пектиновых веществ ЯВ Г, полученных в статическом режиме при

$T=85^{\circ}\text{C}$ (1) и под воздействием высокой температуры и давления (2 – $t=3$ мин, 3 – $t=5$ мин, 4 – $t=10$ мин).

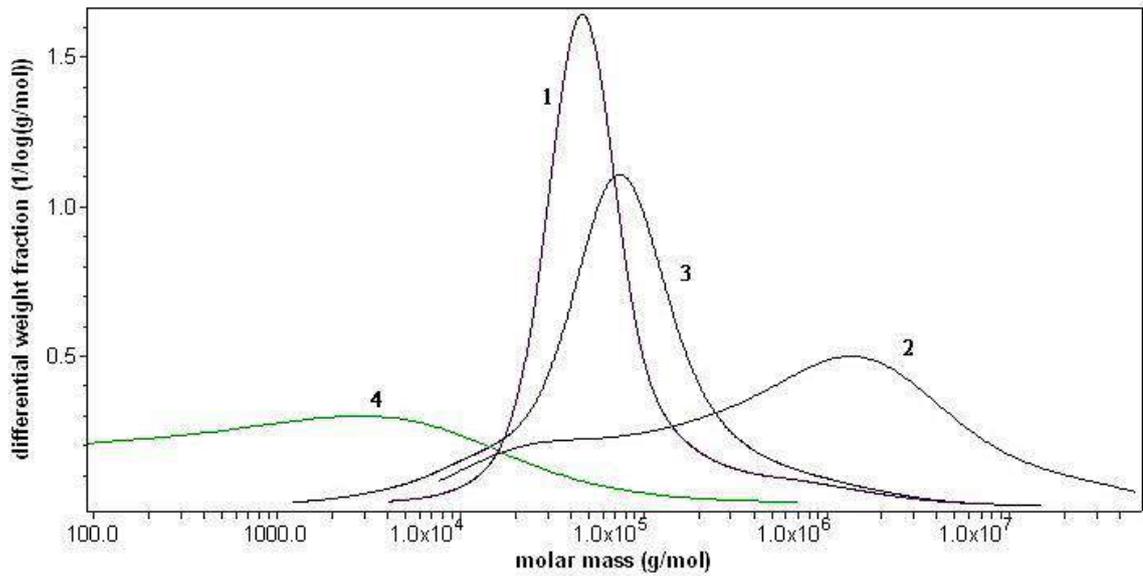


Рисунок 98 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения пектиновых веществ КП, полученных в статическом режиме при $T=85^{\circ}\text{C}$ (1) и под воздействием высокой температуры и давления (2 – $t=3$ мин, 3 – $t=5$ мин, 4 – $t=10$ мин).

Таблица 55

Значения молекулярной массы, полидисперсность образцов, их выход из колонки ВЭЖХ (R) и содержание агрегированных частиц (АГ) в пектиновых веществах ревеня

t, мин	T, C°	Mw e ⁻³ ,KD	Mw/Mn	R,%	АГ,%
3	120	98,00	2,40	94,51	9,90
5	120	114,00	2,30	78,79	9,80
7	120	127,00	7,50	93,75	6,34
60	85	268,00	4,80	93,00	5,30

Для пектиновых веществ плодов тыквы, вне зависимости от способа получения и продолжительности процесса, характерно бимодальное молекулярно-массовое распределение (табл. 56, рис. 100).

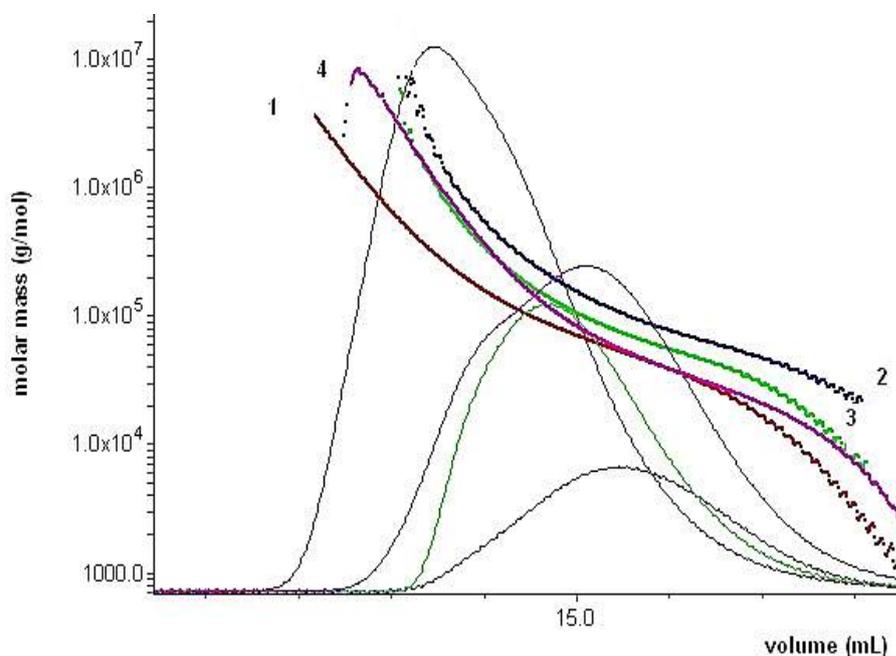


Рисунок 99 - Кривые молекулярно-массового распределения пектиновых веществ ревеня, полученных в статическом режиме при $T=85^{\circ}\text{C}$ (1) и под воздействием высокой температуры и давления (2 – $t=3$ мин, 3 – $t=5$ мин, 4 – $t=7$ мин).

Таблица 56

Молекулярно-массовые параметры пектиновых веществ тыквы

t, мин	№ пика	$M_w \cdot e^{-3}$, kD	M_w/M_n	$M_z \cdot e^{-3}$	АГ, %
60	1	673,90	1,93	2069,00	17,70
	2	72,02	1,20	82,99	17,70
3	1	661,00	1,80	1267,00	37,50
	2	65,71	1,15	74,29	37,50
5	1	999,70	2,74	4112,00	40,00
	2	58,58	1,20	69,01	40,00
7	1	622,10	1,86	1317,00	21,60
	2	62,61	1,28	77,84	21,60
10	1	403,50	1,56	619,40	34,95
	2	41,72	1,31	48,64	34,95

Появление второго пика в дифференциальных кривых ММР указывает на присутствие второй низкомолекулярной фракции, что свидетельствует о неоднородности структуры пектиновых веществ тыквы [332].

Все образцы пектиновых веществ тыквы характеризуются высокой молекулярной массой (от 403500 до 999700 kD) и низким значением полидисперсности. Основная фракция ПВ, полученных при низкотемпературном процессе, имеет большое значение молекулярной массы 673900 kD и показателя M_z (2069000 kD), низкий показатель полидисперсности ($M_w/M_n = 1,93$) и невысокую агрегирующую способность.

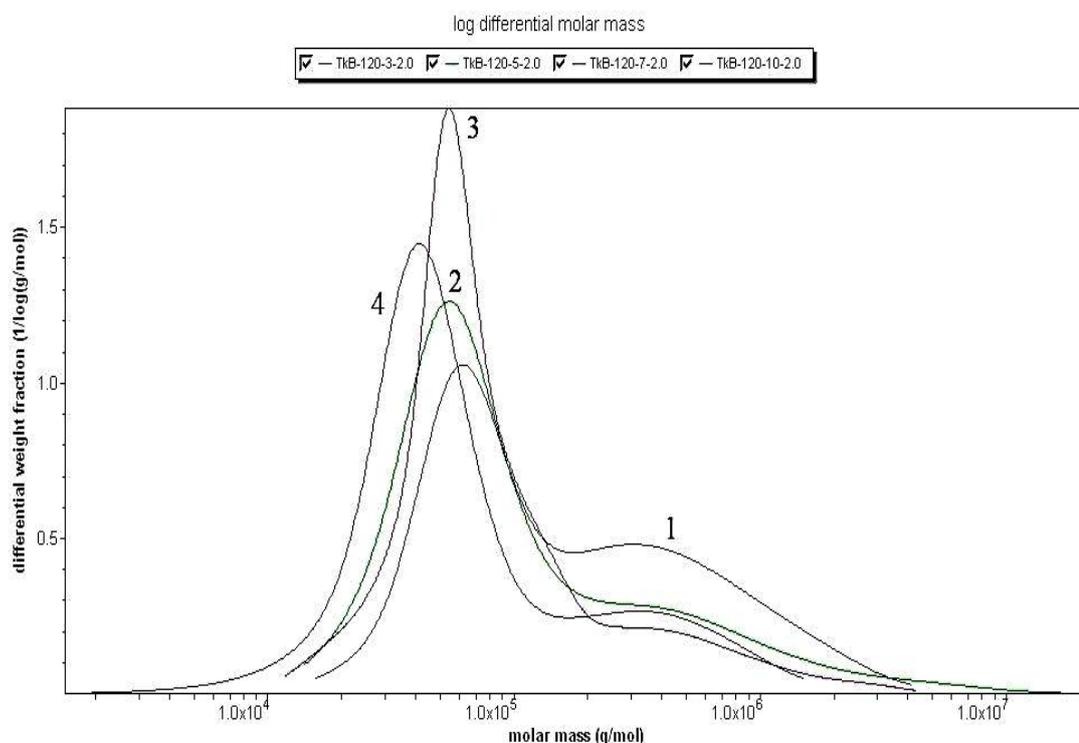


Рисунок 100 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения ПВ тыквы, полученных под воздействием высокой температуры и давления (1 – $t=3$ мин, 2 – $t=5$ мин, 3 – $t=7$ мин, 4 – $t=10$ мин).

В начале процесса гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления пектиновые вещества тыквы имеют значения молекулярной массы и показатель полидисперсности, приближенные к аналогичным показателям образцов, полученных при низкой температуре. Но, в то же

время, наблюдается практически двукратное снижение показателя Mz и возрастание агрегирующей способности основной фракции пектиновых веществ. С увеличением продолжительности процесса быстрой экстракции изменение молекулярной массы обеих фракций ПВ тыквы носит экстремальный характер. При этом максимум приходится на 5 минут. Аналогичным образом изменяется показатель Mz и значение полидисперсности образцов.

Анализ полученных данных показывает, что распад протопектина тыквы при различной продолжительности процесса протекает неравномерно. Появление максимумов в кинетике выхода МГ, изменении содержания звеньев ГК, молекулярно-массовых характеристик в области 5 минут свидетельствует о том, что до данного временного значения протекает распад клеточной стенки и экстрагирование нативных макромолекул протопектина. С дальнейшим увеличением продолжительности процесса, наряду с продолжающимся распадом элементов клеточной стенки, начинается распад уже проэкстрагированных высокомолекулярных молекул.

Изученное влияние продолжительности процесса наглядно демонстрирует процесс последовательного распада протопектина, давая дополнительную информацию о строении макромолекулы ПП различного растительного сырья. Выявленные закономерности могут служить основой для разработки технологии получения целевых продуктов с заданными свойствами [268, 269, 287, 329, 330].

Таким образом, выбор метода получения пектиновых полисахаридов и варьирование технологических параметров процесса гидролиз-экстракции протопектина являются основными инструментами, позволяющими получить качественные продукты с высоким выходом. Но на стадии подготовки сырья, предшествующей экстрагированию, и на последующей стадии – очистки и концентрировании раствора-гидролизата также возможно оптимизировать процесс в сторону улучшения качества и увеличения выхода целевых продуктов. Решению данных вопросов посвящена следующая часть работы.

3.5. Предварительная обработка растительного сырья

В пектиновых полисахаридах, полученных из большинства видов растительного сырья содержится большое количество жировосковых (ЖВ) и балластных веществ (БВ), которые экстрагируются вместе с целевыми продуктами и ухудшают их качество. Последующее удаление ЖВ и БВ требует дополнительных затрат и увеличивает себестоимость пектиновых веществ. Данную проблему возможно избежать, если включить в процесс получения пектиновых полисахаридов стадию предварительной обработки сырья [279].

Предварительную обработку проводили в аппарате Саксклета в течение 1-5 часов, используя смесь гексан : спирт (6:4) [279].

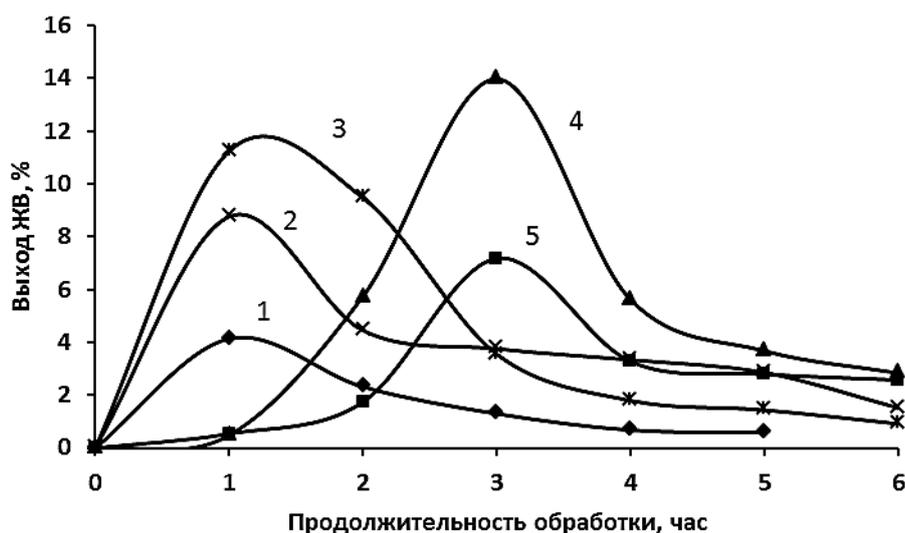


Рисунок 101 - Кинетика выхода жировосковых веществ из растительного сырья. 1 —яблоки сорта Первенец Самарканда; 2 —персик; 3 — корзинка подсолнечника; 4 — абрикос; 5 - тыква

Кинетика выхода жировосковых веществ из различного растительного сырья носит схожий характер, отличаясь во временных значениях, при которых наблюдается максимальное выделение ЖВ (рис. 101). Для выжимок яблок, персика, корзинки подсолнечника максимум приходится на одночасовую экстракцию. Для корзинки подсолнечника и тыквы — на трёхчасовую.

Суммарный выход выделенных жировосковых веществ составляет для выжимок яблок – 9,02, тыквы – 18,12, абрикоса – 32,34, персика – 24,70 и корзинки подсолнечника – 28,44%.

Обработанное таким образом сырьё подвергли гидролиз-экстракции в статическом режиме при температуре 85°C, продолжительности 60 минут, гидромодуле 1 : 20. В качестве стандарта для оценки эффективности предварительной обработки использовали необработанное сырьё. В результате установлено, что предварительная обработка снижает содержание жировосковых веществ в пектиновых полисахаридах на 5-13% в зависимости от сырьевого источника (рис. 102).

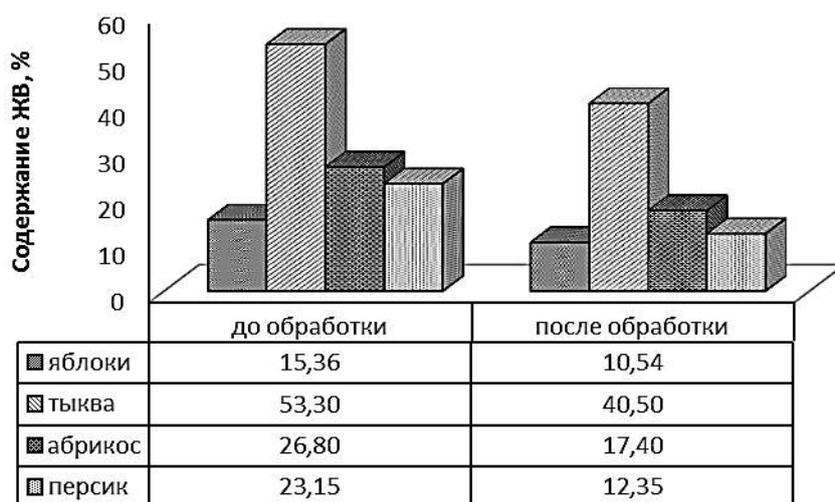


Рисунок 102 - Содержание жировосковых веществ в пектиновых полисахаридах до- и после обработки.

Далее представлены экспериментальные результаты исследования влияния продолжительности процесса гидролиз-экстракции на выход и параметры пектиновых полисахаридов, на примере выжимок яблок сорта Первенец Самарканда. Выбор объекта на данном этапе исследования объясняется тем, что при производстве желеино-пастильных кондитерских изделий предпочтение оказывается высокоэтерифицированным яблочным пектиновым поли-

сахаридам, т.к. они усиливают фруктовый вкус, придают аромат и натуральность продукту благодаря наличию в их составе флавоноидов. Текстура продукта, изготовленного на яблочном пектине, более упругая и прочная, а также менее подвержена синерезису, что объясняется химическим строением молекулы яблочного пектина.

Установлено, что с увеличением продолжительности обработки суммарный распад протопектина возрастает, стабилизируясь в области 2-5 часов (рис. 103). Выход клеточной стенки при этом закономерно снижается.

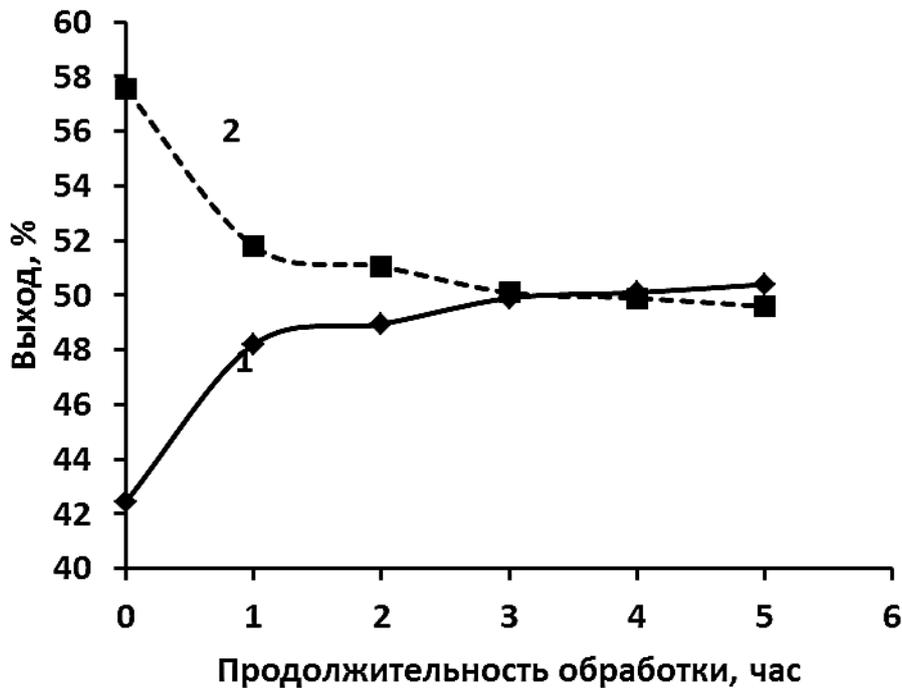


Рисунок 103 - Суммарный распад протопектина (1) и выход клеточной стенки яблочных выжимок (2).

Выход микрогеля из яблочных выжимок, подвергнутых одночасовой обработке, резко увеличивается. Далее, с увеличением продолжительности экстрагирования жировосковых веществ, выход МГ снижается (рис. 104).

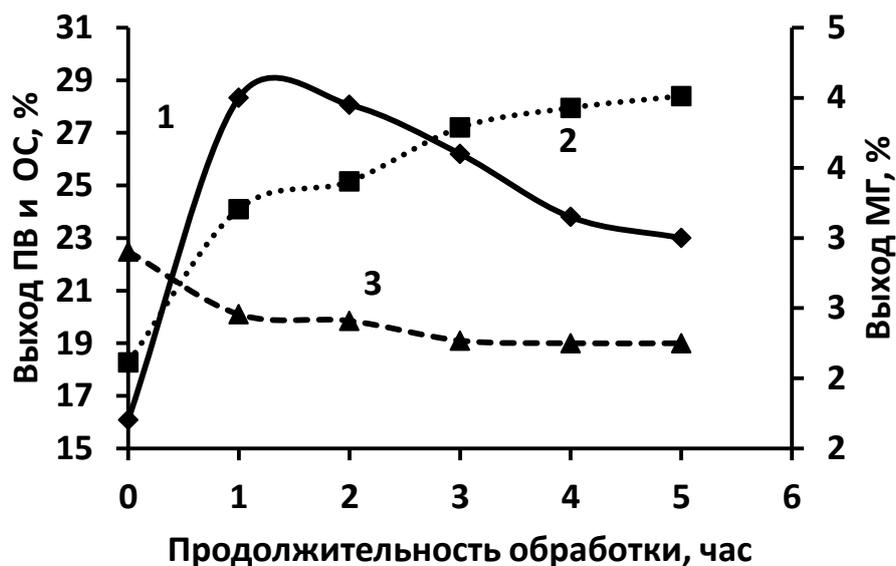


Рисунок 104 - Выход МГ (1), ПВ (2) и ОС (3) из яблочных выжимок в зависимости от продолжительности обработки.

Выход пектиновых веществ обработанного сырья возрастает, достигая при пятичасовой экстракции 28,4%, что на 10% превышает выход ПВ из необработанных яблочных выжимок. Выход олигосахаридов несколько ниже из обработанного сырья, но, в целом, их содержание остается стабильным. Данный факт объясняется тем, что основная фракция данного вещества была удалена из сырья при предварительной обработке.

Предварительная обработка яблочных выжимок также приводит к обогащению пектиновых веществ звеньями галактуроновой кислоты, а также к увеличению значения степени этерификации (табл. 57). Данные параметры резко возрастают даже при минимальной продолжительности процесса обработки и несколько стабилизируются в области 3-5 часов. Увеличение степени этерификации, в свою очередь, обуславливает возрастание набухающей способности ПВ. Предварительная обработка яблочных выжимок приводит не только к оптимизации основных физико-химических параметров пектиновых веществ, но и к повышению степени их чистоты. Содержание балластных веществ в ПВ, полученных из обработанного сырья значительно ниже и при

пятичасовой обработке достигает величину, практически вдвое меньшую по сравнению с пектином, полученным из необработанного сырья (табл. 57).

Таблица 57

Физико-химические параметры пектиновых веществ, полученных из необработанных и обработанных яблочных выжимок

Продолжительность обработки, час	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	S, г/г	БВ, %
0	64,8	3,24	11,16	77,50	59,12	5,80
1	66,0	2,88	11,52	80,00	63,22	3,90
2	67,2	2,70	11,70	81,25	64,30	3,40
3	69,0	2,52	11,88	82,50	65,47	2,70
4	69,0	2,52	12,06	82,72	67,21	2,50
5	69,0	2,52	12,06	82,72	67,32	2,41

Таким образом, полученные данные доказывают перспективность проведения предварительной обработки растительного сырья, т.к. при этом возрастает выход целевых продуктов, происходит обогащение пектиновых веществ звеньями галактуроновой кислоты, увеличивается степень этерификации и набухания, а также существенно снижается содержание балластных веществ. Включение стадии предварительной обработки в процесс гидролиз-экстракции протопектина дает возможность получения целевого продукта с оптимальными параметрами и высокой степенью чистоты [279].

Предварительная обработка корзинки подсолнечника.

Пектиновые полисахариды корзинки подсолнечника обладают комплексом эксплуатационных свойств: способностью к геле- и комплексообраз-

зованию, высокой сорбционной ёмкостью и т.д. При производстве подсолнечного масла в качестве отходов ежегодно остаются 150-350 миллион тонн корзинок и стеблей подсолнечника, из которых можно получить 15-30 миллион тонн низкометилованного пектина. Промышленное производство подсолнечного пектина отсутствует, что связано со сложностью процесса переработки и низкого качества пектина, имеющего специфический запах и привкус. Помимо жировосковых веществ, в корзинках подсолнечника присутствует значительное количество ионов кальция, связывающих макромолекулы протопектина в клеточной стенке растения [333]. Поэтому для разрушения связей и эффективного извлечения целевых продуктов из КП необходимы более жесткие условия гидролиз-экстракции (высокое значение pH кислотного гидролизующего агента, продолжительность процесса, высокая температура), по сравнению с прочими сырьевыми источниками [334-336].

Эффективным способом облегчить диффузию гидролизующего агента и ускорить процесс разрушения макромолекулы протопектина корзинки подсолнечника, является удаление ионов кальция при предварительной обработке исходного сырья. В связи с этим возникает задача более подробного изучения возможностей регулирования процесса гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника путем селективного удаления Ca^{2+} .

Для решения данной задачи обработку корзинок подсолнечника проводили, используя растворы соляной кислоты и солей щелочных металлов.

Предварительная обработка корзинок подсолнечника соляной кислотой.

Высушенные корзинки подсолнечника были предварительно обработаны при помощи соляной кислоты (pH=1,2), при комнатной температуре, гидромодуле 1:20 и различной продолжительности процесса. Результаты представлены в таблице 58.

Как видно из таблицы 58, содержание ионов кальция в остаточном растворе возрастает с ростом продолжительности процесса и достигает макси-

мума через 48 ч. после начала обработки. Для дальнейших экспериментов нами была выбрана именно эта точка. Установлено, что при этом происходит практически полное удаление ионов кальция из клеточных стенок корзинок подсолнечника (остаток составляет 0,5%). Также, при этом выделяется 5,5% водорастворимых пектиновых веществ и 11% олигосахаридов от массы исходного сырья.

Таблица 58

Зависимость содержания ионов кальция в маточном растворе
от продолжительности процесса

Время, ч,	pH _{кон.}	Ca ²⁺ , мЭкв/л	Ca ²⁺ , %
0,25	1,45	3,26	29,64
0,5	1,65	5,26	47,82
1,0	1,80	5,51	50,00
1,5	1,80	6,76	61,27
2,0	1,85	8,02	72,73
2,5	1,85	8,77	79,45
3,0	1,85	9,02	81,82
18,5	1,90	9,26	84,18
24,0	1,90	9,52	86,36
48,0	1,90	10,02	90,91
72,0	1,90	10,02	90,91

Далее обработанные таким образом корзинки подсолнечника были подвергнуты кислотному гидролизу при исходном значении pH=1,2, температуре 85°C, гидромодуле 1:20 и различной продолжительности процесса. Полученные результаты приведены в таблице 59.

Таблица 59

Выход продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника

Время гидролиза, мин,	рН _{кон.}	Выход фракций, %			
		МГ	ПВ	ОС	КС
15	1,25	1,0	11,0	18,5	69,5
30	1,25	1,2	13,0	19,5	66,3
60	1,30	1,6	17,7	20,0	60,7
90	1,30	1,3	18,4	21,2	58,5
120	1,30	1,1	19,2	22,6	57,1
150	1,30	1,5	19,8	23,7	55,0

С увеличением продолжительности гидролиз-экстракции выход фракций закономерно увеличивается (табл. 59). Выход микрогеля достигает максимума через час (рис. 105) после начала гидролиза и составляет 1,6%, ПВ – увеличивается до 20%, ОС – до 24% (рис. 106). Процесс распада ПП достигает своего максимума – 45%. На рисунке 105 приводится выход МГ, пересчитанный на содержание ПП в корзинке полсолнечника.

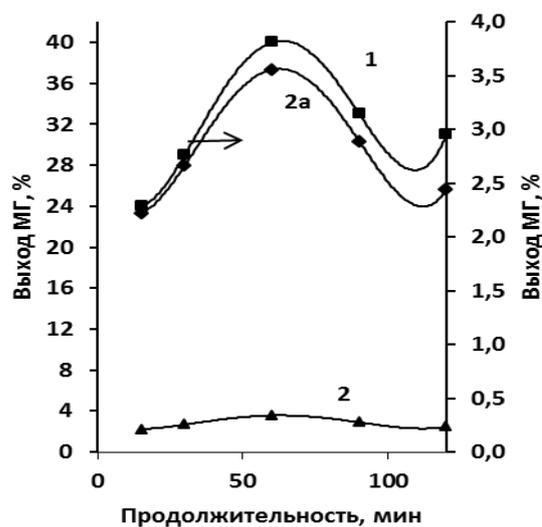


Рисунок 105 - Выход МГ до (1) и после (2, 2a) предварительной обработки корзинки подсолнечника раствором HCl.

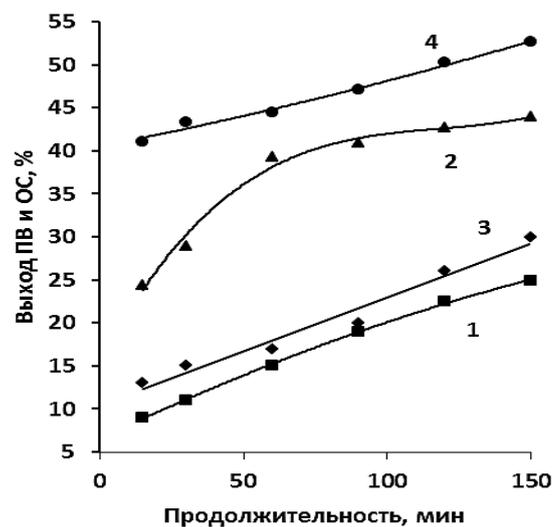


Рисунок 106 - Выход ПВ (1,2) и ОС (3,4) до (1,3) и после (2,4) предварительной обработки корзинки подсолнечника.

В целом, значения величин выходов существенно отличаются от аналогичных работ, проведенных нами ранее, но без предварительной обработки исходного сырья. Суммарный распад ПП остается без изменений, а выход фракций распределяется по иной схеме: выход микрогеля резко уменьшается, в то время как значения выходов ПВ и ОС значительно увеличивается. График зависимости выхода МГ от продолжительности гидролиза для предварительно обработанного сырья, при прочих равных условиях, аналогичны графику необработанного сырья, то есть является экстремальным. Однако абсолютного значения выхода МГ для первого образца во всей области продолжительности гидролиза примерно на порядок ниже, чем для второго. Предварительная обработка исходного сырья приводит к смещению значения максимума на вышеуказанном графике в сторону меньшего времени гидролиза. При этом выход фракции ПВ для обработанного сырья, резко увеличивается, особенно в начале процесса, достигая величин в 4-5 раза больше, чем для необработанного материала, и гидролиз практически завершается в течение часа и далее стремится к своей предельной величине. Выход ОС для предварительного обработанного сырья уже в самом начале процесса достигает величин более 40% и далее растет по прямолинейному закону. Для необработанного сырья закономерности изменения выхода олигосахаридов аналогичны, но значение выхода в процессе гидролиза более чем 2 раза меньше, чем у обработанного сырья. При этом наклон зависимости выхода от продолжительности гидролиза, естественно, для второго случая больше, чем для первого.

Таким образом, полученные данные показывают, что в ходе предварительной обработки раствором HCl произошло извлечение ионов кальция из матрицы сетчатых полимеров протопектина и микрогеля, что привело к образованию полисахаридов с менее разветвленной или линейной структурой и объясняется низким выходом микрогеля, увеличением выходов пектиновых веществ и олигосахаридов.

Влияние предварительной обработки хлоридом натрия на выход и параметры пектиновых полисахаридов подсолнечника, полученных в статическом и динамическом режиме кислотного гидролиза.

Предварительную обработку КП проводили в экстракционной колонке. Технологическая схема, иллюстрирующая непрерывный процесс предварительной обработки и гидролиз-экстракции растительного сырья с последующим разделением протопектина на фракции представлена на рисунке 107. Высушенные в полевых условиях и измельчённые корзинки подсолнечника, после равновесного набухания, помещают в экстракционные колонки (4), (5), (6). Раствор соли (1) для предварительной обработки или кислоты (2) для последующей гидролиз-экстракции подается насосом (3). Скорость потока растворов регулируется согласно параметрам колонок, т.е. в зависимости от их длины и диаметра так, чтобы время контакта выделенного продукта не превышало 3-10 минут.

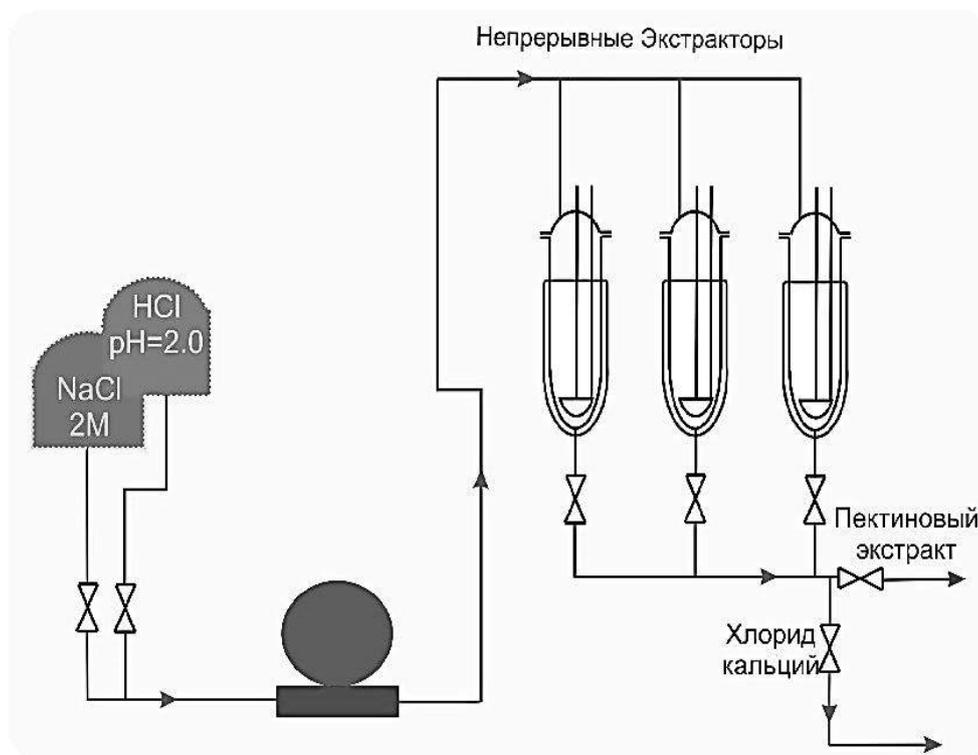


Рисунок 107 - Схема установки для проведения предварительной обработки и последующей гидролиз-экстракции в динамическом режиме.

Динамика удаления ионов кальция в ходе предварительной обработке представлена на рисунке 108. Исходное содержание ионов кальция в КП составляло 1,86 % по отношению к массе исходного сырья. Установлено, что при предварительной обработке при помощи растворов хлорида натрия различной концентрации динамика выхода ионов кальция из КП носит экстремальный характер для всех случаев. Увеличение концентрации NaCl приводит к смещению максимума в сторону меньшей продолжительности гидролиз-экстракции. При обработке 1М раствором соли происходит удаление 0,34% кальция от массы исходного сырья. С увеличением концентрации NaCl выход ионов Ca^{2+} закономерно возрастает и составляет 0,55% для 2М раствора и 0,98% для 3М. Таким образом, при обработке 3М раствором NaCl происходит 50%-ное удаление ионов кальция из клеточной стенки корзинки подсолнечника.

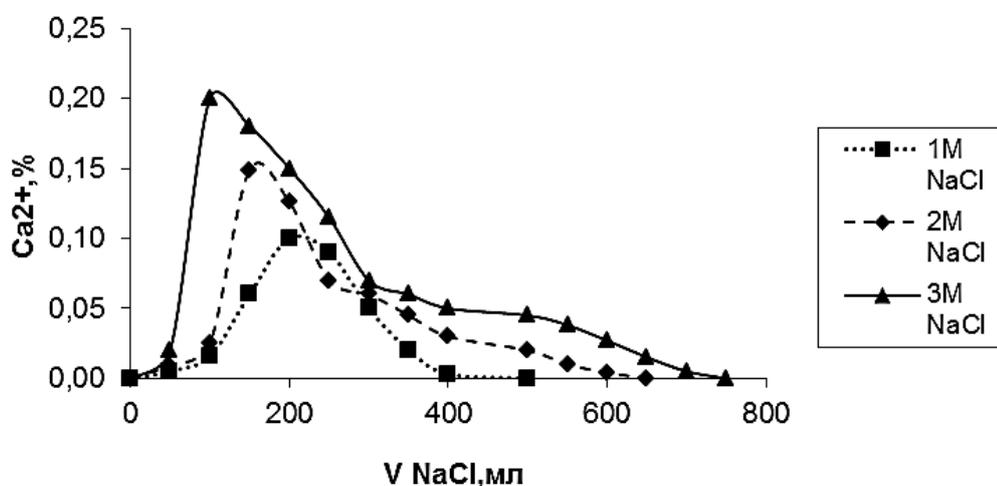


Рисунок 108 - Динамика выхода ионов кальция из корзинки подсолнечника (по отношению к массе исходного сырья).

Далее, обработанные таким образом корзинки подсолнечника, были подвергнуты кислотной гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режиме.

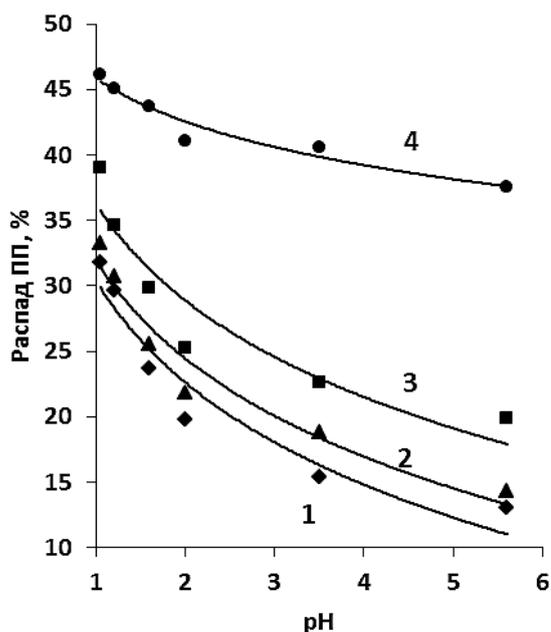


Рисунок 109 - Распад протопектина корзинки подсолнечника в статическом режиме в зависимости от $pH_{исх}$ гидролизующего агента. Необработанные КП (1), обработанные 1М р-ром NaCl (2), 2М (3), 3М (4)

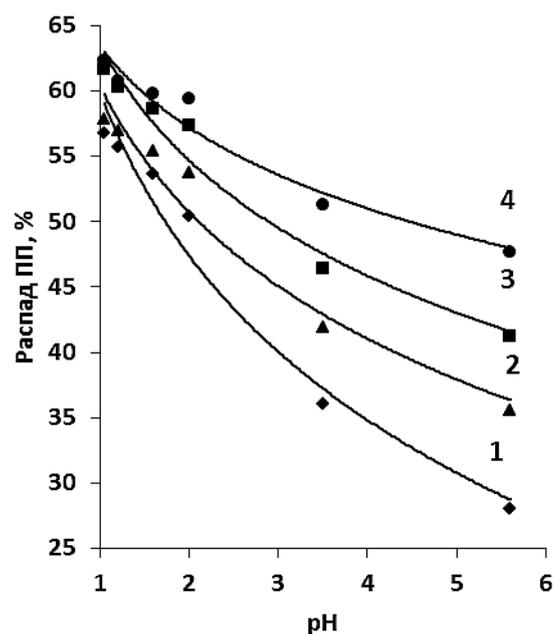


Рисунок 110 - Распад протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме в зависимости от $pH_{исх}$ гидролизующего агента. Необработанные КП (1), обработанные 1М р-ром NaCl (2), 2М (3), 3М (4)

Суммарный распад протопектина корзинки подсолнечника возрастает с увеличением концентрации хлорида натрия при предварительной обработке. Данная закономерность наблюдается как при гидролиз-экстракции в статическом режиме, так и в динамическом, независимо от величины рН гидролизующего агента (рис. 109, 110). В СР обработка 1М раствором хлорида натрия приводит к увеличению распада ПП на 2% для всех значений рН. При обработке 2М раствором, суммарное содержание компонентов протопектина увеличивается на 5-7%, а при применении 3М раствора – на 15-20% по сравнению с необработанным сырьём.

С ростом концентрации NaCl, использованного при предварительной обработке, выход микрогеля снижается при всех значениях $pH_{исх}$ гидролизующего агента. При этом кинетика процесса остается неизменной (табл. 60).

Выход микрогеля корзинки подсолнечника до и после обработки

pH _{исх}	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	5,1	4,7	4,00	3,50	15,5	10,0	8,1	6,4
1,20	4,3	3,9	3,20	2,65	15,4	10,0	7,5	6,3
1,60	2,8	2,1	1,74	1,40	14,9	9,7	7,2	5,9
2,00	1,2	0,8	0,62	0,50	14,6	9,2	6,9	5,7
3,50	0,8	0,58	0,47	0,40	3,9	2,8	1,7	1,6
5,60	0,4	0,3	0,20	0,10	0,0	0,0	0,0	0,0

Соответственно, с увеличением концентрации хлорида натрия, возрастает выход пектиновых веществ и олигосахаридов. При этом в области pH_{исх} 1,05-1,2 отличие в значениях выхода ПВ необработанного и обработанного сырья составляет 1-3% в зависимости от концентрации хлорида натрия, как в статике, так и в динамике. С увеличением концентрации разница выходов существенно возрастает при pH=2,0 в 1,5-2 раза и при pH=5,6 в 2-3 раза, в зависимости от режима гидролиз-экстракции (табл. 61). Аналогичная закономерность наблюдается для изменения выхода олигосахаридов (табл. 62).

Экспериментальные данные по изменению содержания ГК представлены в таблице 63 и 64. Для пектиновых веществ, полученных из предварительно обработанных корзинок подсолнечника, с увеличением концентрации NaCl, содержание звеньев галактуроновой кислоты закономерно увеличивается. Причем, с ростом концентрации соли темп снижения содержания ГК в зависимости от увеличения значения pH от 1,05 до 5,6 становится менее выраженным, что позволяет получать пектиновые вещества, обогащенные зве-

нями ГК при щадящем значении рН гидролизующего агента. Особенно это характерно для гидролиз-экстракции в динамическом режиме.

Таблица 61

Выход пектиновых веществ корзинки подсолнечника
до и после обработки

рН _{исх}	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1М	NaCl, 2М	NaCl, 3М	Необр.	NaCl, 1М	NaCl, 2М	NaCl, 3М
1,05	11,1	11,6	13,4	13,8	16,2	16,8	17,9	18,7
1,20	10,2	10,2	11,8	13,7	15,6	16,4	17,6	18,5
1,60	7,4	8,7	11,2	13,6	14,2	15,6	17,0	18,1
2,00	5,8	7,1	10,4	13,3	12,3	15,0	16,8	18,0
3,50	4,6	5,2	8,8	13,1	9,5	10,6	12,4	15,2
5,60	3,0	3,1	8,1	11,8	6,0	8,2	10,6	13,6

Таблица 62

Выход олигосахаридов корзинки подсолнечника
до и после обработки

рН _{исх}	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1М	NaCl, 2М	NaCl, 3М	Необр.	NaCl, 1М	NaCl, 2М	NaCl, 3М
1,05	15,6	17,00	21,60	28,90	25,1	31,0	35,6	37,2
1,20	15,1	16,60	19,60	28,75	24,7	30,6	35,2	36,0
1,60	13,5	14,70	16,86	28,70	24,5	30,1	34,4	35,8
2,00	12,8	13,90	14,18	27,30	23,5	29,5	33,6	35,7
3,50	10,0	13,02	13,33	27,10	22,6	28,5	32,3	34,5
5,60	9,6	10,90	11,60	25,70	22,0	27,4	30,6	34,1

Таблица 63

Содержание галактуроновой кислоты в микрогеле корзинки
подсолнечника до и после предварительной обработки

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	67,2	69,6	75,0	79,2	73,2	74,4	75,6	80,4
1,20	66,6	68,4	74,4	77,4	70,8	72,0	75,0	78,6
1,60	64,8	66,0	72,0	75,6	69,0	69,6	73,2	78,0
2,00	63,6	64,8	69,0	74,4	67,8	69,0	70,8	76,8
3,50	58,8	61,8	67,2	72,0	63,6	64,8	69,0	74,4
5,60	56,4	57,6	63,6	-	-	-	-	-

Таблица 64

Содержание галактуроновой кислоты в пектиновых веществах
корзинки подсолнечника до и после предварительной обработки

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	64,8	65,4	68,4	78,0	68,2	69,0	70,8	76,2
1,20	62,0	63,6	64,8	69,6	67,0	68,4	70,2	75,0
1,60	58,8	60,0	62,4	69,6	65,8	67,2	69,0	73,8
2,00	56,4	57,0	61,2	66,0	64,2	66,0	67,8	72,6
3,50	52,4	54,6	57,0	66,0	54,0	63,0	65,4	71,4
5,60	50,0	50,4	53,4	66,0	50,4	58,8	62,4	68,4

Таблица 65

Степень этерификации микрогеля корзинки подсолнечника

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	28,24	29,76	32,14	35,71	39,51	43,21	44,44	48,15
1,20	25,88	28,57	30,12	34,52	37,80	41,98	43,21	46,91
1,60	23,53	26,19	28,92	33,33	35,80	40,74	41,98	43,90
2,00	22,35	23,81	27,38	32,14	33,33	38,27	40,74	42,68
3,50	20,00	22,62	25,00	32,14	30,86	35,80	38,27	40,24
5,60	17,65	19,05	22,62	-	-	-	-	-

Таблица 66

Степень этерификации пектиновых веществ корзинки подсолнечника

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	44,05	45,88	46,51	49,41	45,78	47,06	47,06	51,19
1,20	41,86	43,53	44,71	48,24	43,37	45,88	47,06	50,00
1,60	38,10	40,48	43,53	47,06	42,17	44,10	46,43	48,81
2,00	34,12	35,71	41,18	45,88	40,96	42,86	45,24	47,62
3,50	32,14	33,33	37,65	44,71	40,24	42,35	44,71	47,06
5,60	30,95	31,76	34,12	42,35	39,02	42,35	44,71	46,51

Изменение степени этерификации пектиновых веществ, полученных, как из необработанного, так и из предварительного обработанного сырья различными методами аналогично изменению содержания звеньев галактуроновой кислоты (табл. 65, 66).

Таблица 67

Содержание балластных веществ в микрогеле корзинки подсолнечника

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	9,4	8,1	6,8	5,12	5,8	4,2	3,8	3,2
1,20	10,8	9,5	7,3	5,64	6,0	5,9	5,1	3,9
1,60	12,3	10,2	7,9	6,1	6,4	5,7	4,6	3,2
2,00	16,2	14,7	11,3	7,6	7,8	6,1	5,5	4,4
3,50	18,4	16,3	13,7	9,8	9,3	7,6	5,9	4,9
5,60	24,8	18,2	15,4					

Таблица 68

Содержание балластных веществ в пектиновых веществах
корзинки подсолнечника

pНисх	Статический режим				Динамический режим			
	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M	Необр.	NaCl, 1M	NaCl, 2M	NaCl, 3M
1,05	8,6	7,4	5,9	5,3	4,3	4,1	3,5	3,2
1,20	10,2	8,9	6,8	5,7	4,9	4,5	3,8	3,4
1,60	11,4	10,3	8,7	7,6	5,5	5,2	4,1	3,7
2,00	12,9	11,4	10,1	8,6	6,2	5,8	5,2	4,3
3,50	13,5	12,8	11,6	9,4	6,9	6,3	5,6	4,9
5,60	13,6	13,8	12,2	8,2	7,1	6,2	5,8	5,2

Предварительная обработка хлоридом натрия положительно сказывается также на чистоте целевых продуктов. С увеличением концентрации хлорида натрия содержание балластных веществ практически вдвое снижается, как в статическом, так и в динамическом режиме (табл. 67, 68).

Преимуществом метода предварительной обработки в динамическом режиме также является возможность последовательно проводить обработку сырья и последующую гидролиз-экстракцию в одной установке, сменяя растворы, и разделять продукты распада протопектина по фракциям. Таким образом, создается гибкий технологический режим процесса получения пектиновых полисахаридов, что позволяет наиболее полно извлечь целевые продукты, обладающие оптимальными показателями.

Для предварительной обработки корзинок подсолнечника предпочтительно использовать 2М раствор хлорида натрия, т.к. использование большей концентрации соли экономически нецелесообразно, а снижение концентрации хлорида натрия не оказывает значительного влияния на оптимизацию параметров и выход целевого продукта. В связи с этим, было исследовано влияние предварительной обработки 2М раствором NaCl на распад протопектина корзинок подсолнечника под воздействием высокой температуры и давления.

Высушенные и измельченные корзинки подсолнечника были обработаны 2М раствором хлорида натрия в динамическом режиме, промыты водой до полного удаления хлорид-ионов, и подвергнуты гидролиз-экстракции при температуре 120°C, давлении 1,5 атм., гидромодуле 1:20 в течение 3-10 минут. Полученные результаты свидетельствуют о том, что закономерность изменения значений выхода компонентов остается аналогичной низкотемпературному процессу. При всех временных значениях экстрагирования суммарный распад протопектина обработанных КП превышает данный показатель необработанного сырья на 20-25% (рис. 111).

Выход микрогеля обработанных КП ниже, чем у необработанных в 1,5-2 раза. При этом в кинетике выхода МГ корзинок подсолнечника после обработки исчезает максимум, ярко выраженный для необработанного сырья (рис. 112).

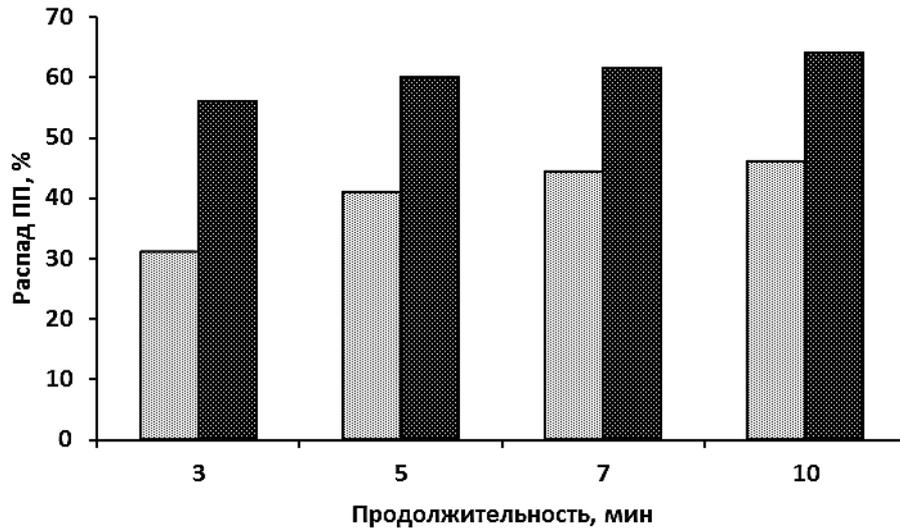


Рисунок 111 - Суммарный распад протопектина корзинки подсолнечника до (светлые столбцы) и после предварительной обработки 2М NaCl (темные столбцы)

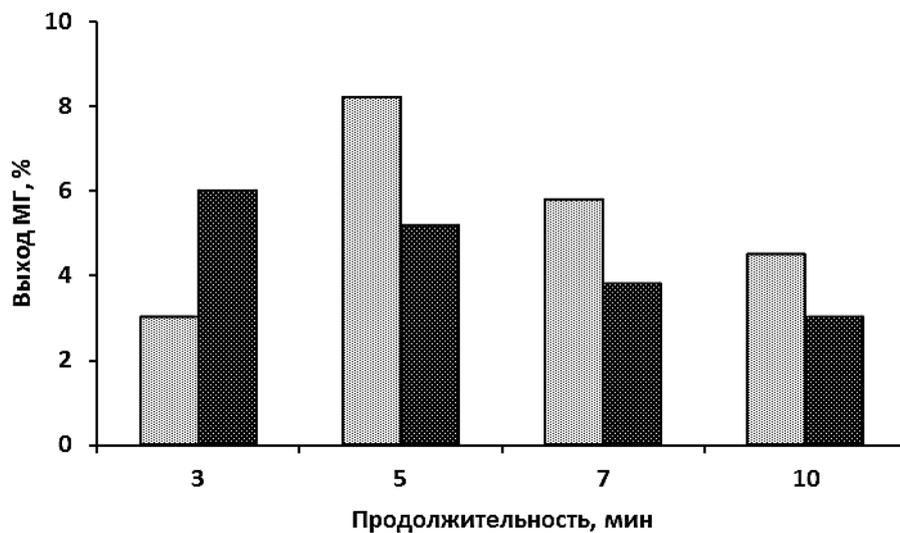


Рисунок 112 - Выход микрогеля корзинки подсолнечника до (светлые столбцы) и после предварительной обработки 2М NaCl (темные столбцы).

Выход пектиновых веществ после обработки увеличивается на 2-4% (рис. 113). Наибольшая разница проявляется для олигосахаридов, выход ко-

торых из обработанного сырья возрастает в 3 раза по сравнению с необработанными КП (рис. 114).

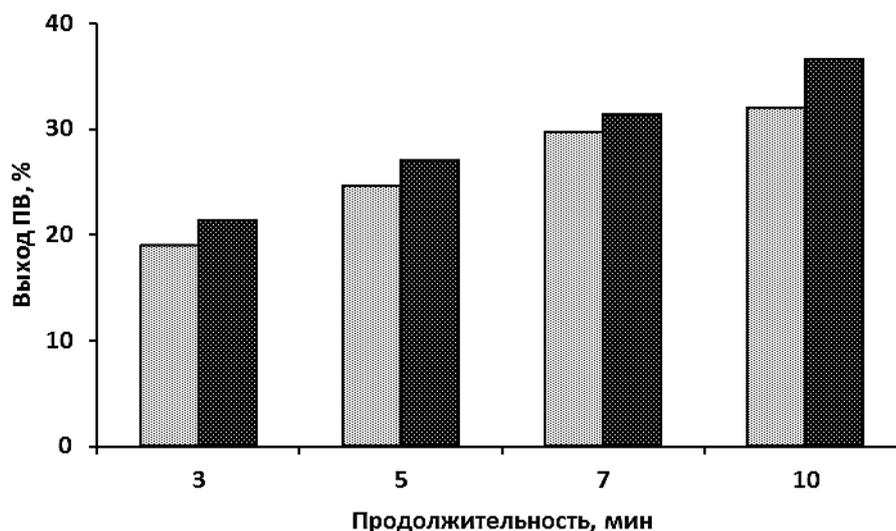


Рисунок 113 - Выход пектиновых веществ корзинок подсолнечника до (светлые столбцы) и после предварительной обработки 2М NaCl (темные столбцы).

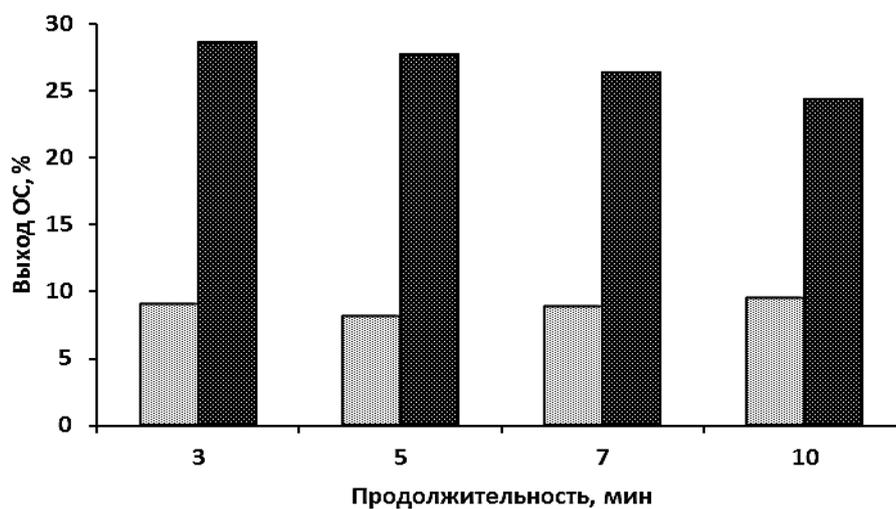


Рисунок 114 - Выход олигосахаридов корзинок подсолнечника до (светлые столбцы) и после предварительной обработки 2М NaCl (темные столбцы).

Из рисунков 115-117 следует, что также как при низкотемпературном экстрагировании протопектина корзинок подсолнечника в статическом и ди-

намическом режиме, при гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления в пектиновых полисахаридах увеличивается содержание звеньев галактуроновой кислоты на 2% для всех временных интервалов.

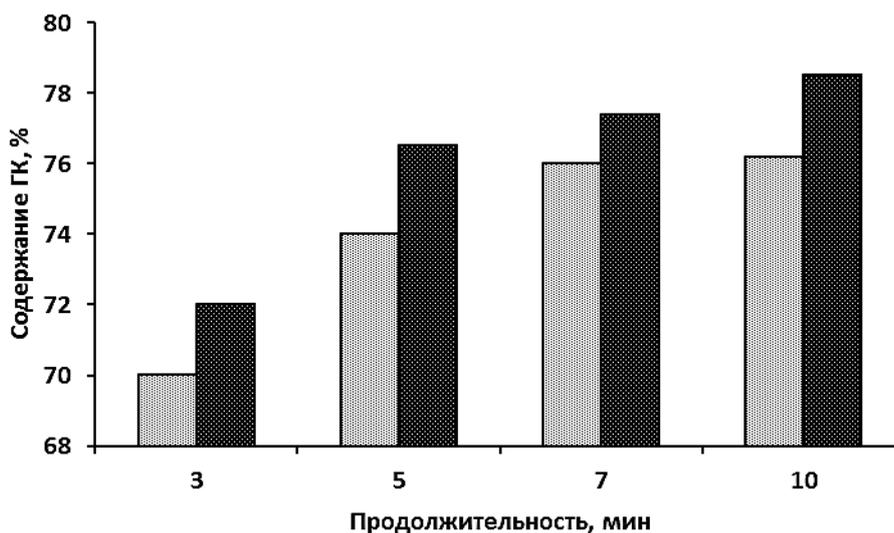


Рисунок 115 - Содержание звеньев галактуроновой кислоты в пектиновых полисахаридах, полученных из необработанных КП (светлые столбцы) и обработанных 2М раствором NaCl (темные столбцы).

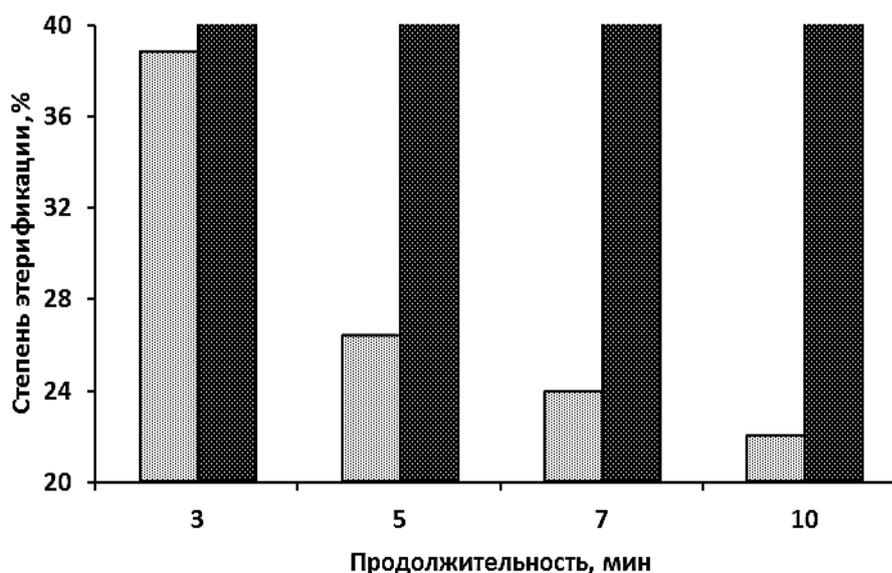


Рисунок 116 - Степень этерификации пектиновых полисахаридов, полученных из необработанных КП (светлые столбцы) и обработанных 2М раствором NaCl (темные столбцы).

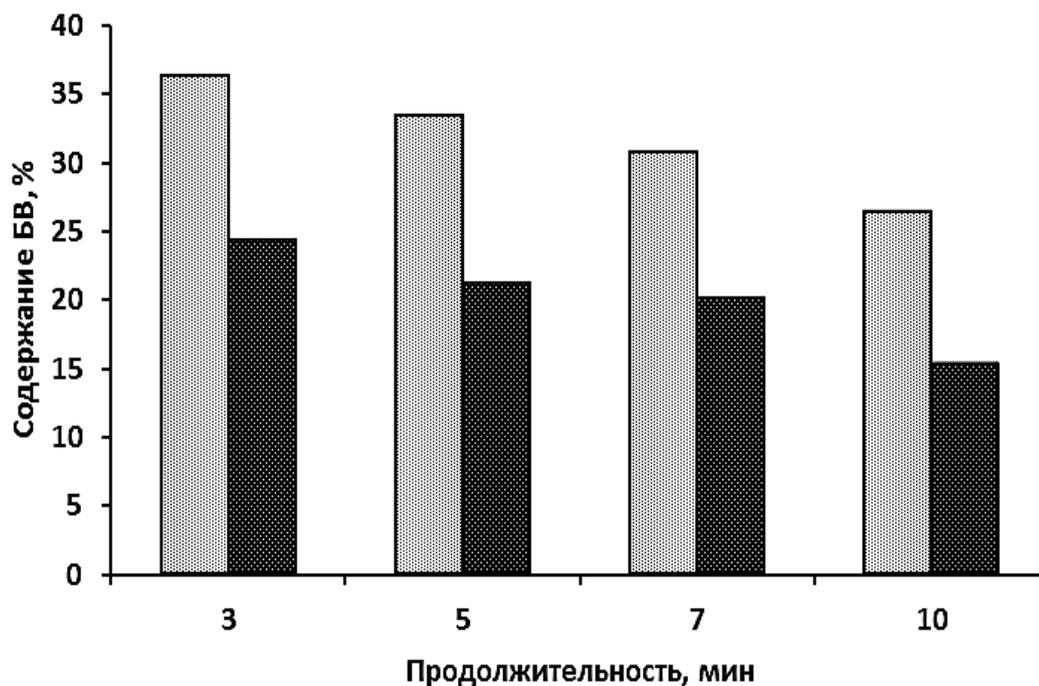


Рисунок 117 - Содержание балластных веществ в пектиновых полисахаридах, полученных из необработанных КП (светлые столбцы) и обработанных 2М раствором NaCl (темные столбцы).

Степень этерификации ПВ при трехминутной экстракции обработанных КП на 10% выше, чем у ПВ, полученных из необработанных корзинок подсолнечника. С увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции СЭ пектинов, полученных из КП без обработки снижается с 38,88 до 21,98% (при 10-минутной экстракции). Степень этерификации ПВ, полученных из обработанных КП остается практически неизменной (48,84 и 45,88% при 3-х и 10-минутной экстракции, соответственно). Аналогичные результаты получены при использовании в процессе предварительной обработки других солей натрия: гексаметафосфата натрия и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Таким образом, предварительная обработка солями натрия облегчает последующее выделение пектиновых полисахаридов в мягких условиях гидролиза, одновременно увеличивая выход и качество целевых продуктов.

3.6. Диа- ультрафильтрационное концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов

Стадия выделения целевого продукта из раствора-гидролизата во многом отвечает за качество и свойства пектиновых полисахаридов. Традиционно водорастворимые продукты распада протопектина из раствора-гидролизата выделяют осаждением этанолом в соотношении 1 : 3. Возникающие при этом значительные затраты спирта резко повышают себестоимость целевого продукта. Применение вакуум-выпаривания для концентрирования экстрактов повышает энергозатраты в производстве, резко снижает студнеобразующую способность пектина, а также ухудшает физико-химические показатели продукта [337, 338]. В связи с этим возникает задача разработки методов очистки и концентрирования пектиновых растворов с применением энергосберегающих технологий, исключающих применение химических реагентов и не нарушающих нативную структуру и свойства молекул пектина. Наиболее перспективным способом является сочетание концентрирования и очистки пектиновых растворов методом диаультрафилтрации (ДУФ) [288]. Этот метод объединяет две стадии в одном цикле, а также позволяет провести процесс при комнатной температуре, что существенно сокращает энергозатраты в производстве пектина.

Для осуществления мембранного разделения продуктов пектинового гидролизата необходимо подобрать подходящую мембрану. Мембраны, используемые в процессе ультрафилтрации, как правило, получены на основе полимеров, отличающихся природой и строением. Для всех типов мембран характерно, в той или иной степени, общее свойство гидрофильности из-за полярности материала, которая вместе с регулируемой пористостью и размером пор обеспечивает необходимую полупроницаемость, т.е. селективность по конкретным растворенным веществам. Растворителем обычно является вода, гидратирующая эти вещества. Поэтому снижение проницаемости по-

лимерной мембраны бывает вызвано не только механической закупоркой пор, но и хемосорбцией в результате взаимодействия полярных растворенных соединений в ретентате с полярной матрицей фильтра. В процессе ультраfiltrации (УФ) пектиновых полисахаридов производительность мембраны, со временем может резко снизиться, что может быть вызвано несколькими причинами – концентрационной поляризацией, адсорбцией [339], а также агрегацией пектиновых макромолекул при концентрировании разбавленных растворов [340]. Падение потока отрицательно сказывается на технико-экономических показателях мембранного процесса, поэтому необходимо детальное изучение процессов, приводящих к такому явлению при УФ конкретного раствора. Учитывая вышесказанное, необходимо определить также и некоторые общие подходы, позволяющие разработать методы концентрирования и очистки в производстве пектина, а также улучшить качество и снизить себестоимость целевого продукта.

Пектиновый раствор-гидролизат, после нейтрализации и центрифугирования, концентрировали на мембранной установке, снижая объем в 2-5 раз от исходного значения. Для проведения диаfiltrации концентрат разбавляли дистиллированной водой и вновь концентрировали. В данном исследовании были использованы плоские мембраны на основе полиамидов (капроновая Хийу Калур, Эстония, УПМ-100 Владирор, г. Владимир РФ), ацетатцеллюлозные (УАМ-50, г. Владимир, РФ), промышленные волоконные мембранные модули на основе полиамида (ВПУ-100-2, Химволокно г. Мытищи, РФ), полисульфона (АР-ПС 100-2,5, ГНУ Белоруссия, г. Минск.) и лабораторные волоконные модули (50 KD, 400 KD Cross Flow, США) (341) (342). В таблице 69 представлены рабочие характеристики исследуемых плоских мембран при ультраfiltrационном концентрировании растворов яблочного промышленного пектина. Как видно, производительность мембран на основе полых волокон в 2 раза превышает производительность плоских мембран благодаря турбулентности потока, создаваемого в системе. Снижение произ-

водительности плоских мембран по мере концентрирования раствора объясняется образованием вторичного слоя – геля на поверхности мембраны. Далее, операции очистки и концентрирование растворов пектиновых полисахаридов были проведены на полволоконных мембранных установках. Для оптимизации процесса УФ было изучено влияние характеристик раствора на производительность и селективность мембран.

Таблица 69

Рабочие характеристики некоторых плоских и полволоконных мембран ВПУ-100 при очистке яблочного пектина

Типы мембран	Диаметр пор, нм	G л/м ² час	φ	ГК, %		[η], дл/г
				концен-трат	филь-трат	
Капроновая	200	8,3	0,88	80	38	1,75
УПМ-100	100	13,1	0,95	85	26	2,60
Половолоконная ВПУ-100	100	25,4	0,93	88	23	2,75
УАМ-50	>30	10,9	0,94	83	35	1,90

Исследования были проведены с использованием мембранных установок на основе полых волокон из ароматического полиамида – ВПУ-100 для раствора яблочного пектина. Концентрирование раствора пектина проводилось на аппарате с площадью фильтрации 0,1 м², со скоростью 0,8 м/с и рабочим давлением $P = 1,4 \text{ кг/см}^2$. Водопроницаемость данного аппарата равнялась 700 л/м²ч.

На рисунке 118 продемонстрировано изменение производительности (А) и селективности (В) полых волокон при очистке пектинового раствора. Как видно, при удалении низкомолекулярных компонентов путем диафильтрации наблюдается возрастание производительности аппарата почти в два раза. Это объясняется уменьшением ионной силы раствора, влияющей на

гидратационную способность, как самой мембраны, так и макромолекул полисахаридов, что приводит к возрастанию активности воды и проницаемости мембраны.

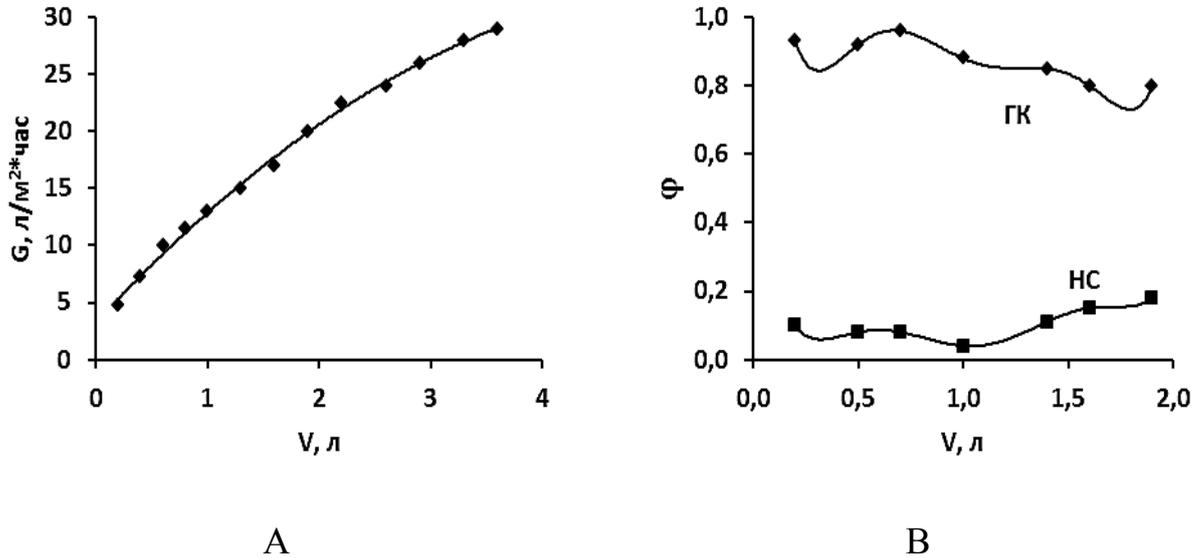


Рисунок 118 - Изменение производительности (А) и селективности (В) мембраны ВПУ-100 при диаультраfiltrации пектинового концентрата.

Как показали проведенные исследования, производительность и селективность мембраны существенно зависит от рН раствора (рис. 119). С возрастанием величины рН до 6,0 производительность аппарата (G) возрастает, а по мере концентрирования раствора величина G падает. Данный факт объясняется, по-видимому, уменьшением вязкости раствора.

Таким образом, оптимальным значением рН раствора для проведения ультраfiltrации можно считать рН от 3 до 4. Уменьшение значения рН значительно снизит производительность системы, а увеличение приведет к снижению селективности мембраны.

Установленные таким образом оптимальные параметры ультраfiltrации пектиновых растворов были применены для очистки и концентрирования гидролизатов, полученных из различного сырья. Процесс концентри-

рования и очистки проводили на лабораторной ультрафильтрационной установке (KrosFlo, США) с использованием полуволоконных мембран на основе полисульфона (HFPS), с отсечкой по молекулярной массе 50 и 400 кД.

В качестве объектов были выбраны пектиновые вещества, полученные под воздействием высокой температуры и давления из апельсиновых корок и выжимок, корзинок подсолнечника, выжимок яблок сорта Графенштейнское красное, айвы и абрикосовых выжимок. Установлено, что для всех растворов в начале процесса производительность системы имеет достаточно высокое значение. Но, по мере возрастания концентрации пектинового раствора, производительность достаточно резко снижается, особенно для растворов низкометилованных (НМ) пектиновых полисахаридов, полученных из яблочных выжимок и корзинок подсолнечника (рис. 120). Данный факт объясняется особенностями структуры макромолекулы исследованных пектинов и их способностью к агрегации и хорошо согласуется с изменением величины степени этерификации пектинов (табл. 70).

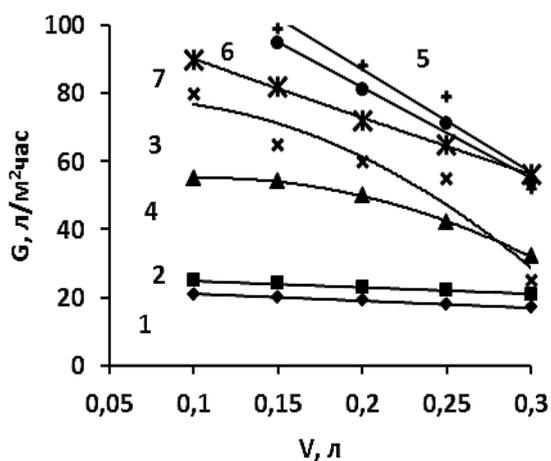


Рисунок 119 - Изменение производительности мембраны ВПУ-100 от объема фильтрата при значениях pH: 1,6 (1); 2,0 (2); 3,1 (3); 4,0 (4); 5,0 (5); 6,0 (6); 7,5(7).

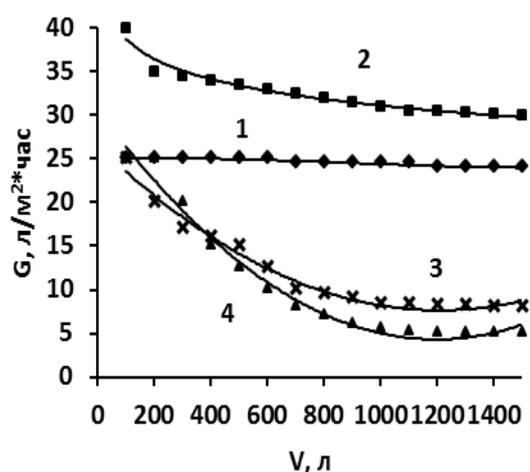


Рисунок 120 - Изменение производительности мембраны KrosFlo; (1 – ПВ АК; 2 – ПВ АВ; 3 – ПВ КП; 4 – ПВ ЯВ).

Сравнительные характеристики ПВ, полученных при помощи осаждения спиртом и ультрафильтрации

ПВ	ГК, %		СЭ, %		БВ, %	
	Спирт	УФ	Спирт	УФ	Спирт	УФ
ЯВ	70,0	78,0	52,17	53,85	20,50	0,80
АВ	74,8	82,6	82,70	69,23	1,50	0,40
КП	74,0	82,0	26,67	35,56	33,41	0,60
Ай	67,2	74,4	57,14	60,0	34,46	22,50
АК	62,4	78,6	76,25	72,72	5,60	0,50
Ай	67,2	74,4	57,14	60,0	34,46	22,50
АБВ	55,2	79,2	51,11	55,56	14,30	9,50

Цитрусовые пектины, полученные из апельсиновых выжимок и корок и имеющие высокое значение СЭ (высокометилованные (ВМ)), отлично подвергаются диа-ультрафильтрации и незначительно уменьшают производительность мембран. В то время как НМ – пектины со СЭ меньше 55 %, в процессе ДУФ резко снижают проницаемость мембраны, так как они чувствительны к образованию агрегатов посредством водородных связей.

Данные, приведенные в таблице 2, также наглядно демонстрируют сравнительные качества пектинов, полученных как при помощи спиртового осаждения, так и с применением нового метода – диаультрафильтрации. Содержание ГК после проведения ультрафильтрации значительно превышает аналогичное значение для пектинов, полученных при помощи осаждения спиртом. Данный факт указывает на удаление низкомолекулярных нейтральных сахаров и других компонентов, загрязняющих пектиновые вещества. Подтверждением тому служит резкое снижение содержания балластных веществ, которые переходят в фильтрат наряду с низкомолекулярными фрак-

циями ПВ. Содержание оставшейся в концентрате части балластных веществ не превышает 1%, что практически не ухудшает качество пектина. Исключением являются пектиновые вещества, полученные из айвы и абрикосовых выжимок. Достаточно высокое содержание балластных веществ в данных объектах исследования объясняется большим количеством нейтральных полисахаридов и других низкомолекулярных компонентов клеточной стенки сырья, которые наряду с пектинами экстрагируются в процессе гидролиз – экстракции. Применение ДУФ в производстве пектина также приводит к увеличению молекулярной массы и повышению чистоты конечного продукта.

Проведенные исследования продемонстрировали особенности диаультраfiltrационных процессов концентрирования и очистки пектиновых растворов, полученных из различных источников. Одними из внешних факторов, влияющих на производительность мембранных систем, являются ионная сила и значение рН раствора, регулирование которых приведут к оптимизации процесса ультраfiltrации. Показано, что для эффективности процесса ДУФ структура пектина имеет немаловажное значение: если диаультраfiltrация высокометилированных пектиновых полисахаридов практически не изменяет производительность мембраны, то процессы очистки и концентрирования низкометилированных существенно снижают ее. Вещества, полученные при помощи данного метода, отличаются высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты и практически полным отсутствием балластных веществ [342].

Таким образом, полученные данные наглядно демонстрируют преимущество концентрирования и очистки пектиновых растворов при помощи ДУФ для получения пектинов высокой степени чистоты. Применение данного метода позволит снизить расход энергии и спирта за счёт сокращения энергоёмких процессов и объёма раствора-гидролизата.

Глава 4 КИНЕТИКА РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Для определения механизма распада протопектина растительной клетки, необходимо детально рассмотреть процесс в статическом режиме, в потоке гидролизующего раствора, под воздействием высокой температуры и давления и оценить кинетические параметры каждой реакции.

4.1 Кинетика распада протопектина в статическом режиме

Результаты, приведенные в предыдущей главе, доказывают наличие общей закономерности процесса распада протопектина различных сырьевых источников. В связи с этим, далее приведена оценка кинетических параметров процесса распада ПП в статическом режиме для корзинки подсолнечника.

В статическом режиме максимальный распад протопектина корзинки подсолнечника составляет 45% от массы исходного сырья (рис. 121). Остальные 55% составляют остатки клеточной стенки. Далее, для оценки параметров процесса распада ПП в статике, выход микрогеля, пектиновых веществ, олигосахаридов и их составляющих отнесен к содержанию протопектина.

При $pH_{исх}$ 1,05 и 1,2 за 180-240 минут гидролиз-экстракции происходит практически 100 % распад протопектина (рис. 121). При $pH_{исх}=1,4$ в конце процесса распад ПП составляет около 85 %. Как и для других сырьевых источников, рассмотренных в предыдущей главе, для корзинки подсолнечника выход пектиновых веществ и олигосахаридов увеличивается с ростом продолжительности процесса и значения $pH_{исх}$ (рис. 123, 124), а выход микрогеля проходит через несколько максимумов (рис. 122).

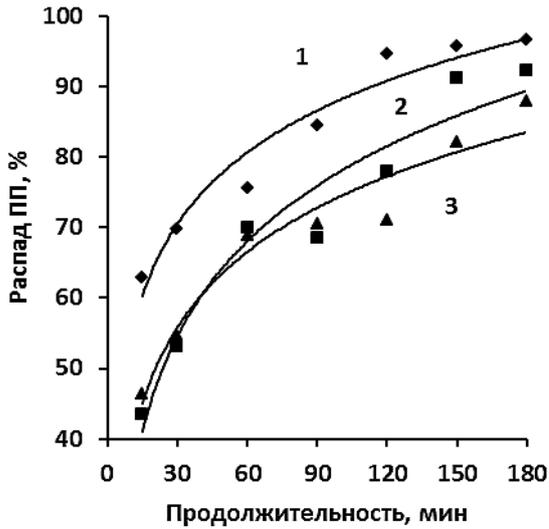


Рисунок 121 - Распад ПП в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при различных значениях исходного $pH_{исх}$ раствора. $pH_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

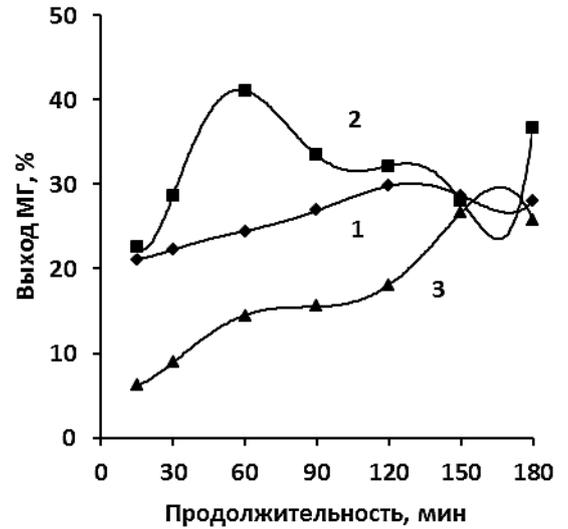


Рисунок 122 - Выход МГ в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при различных значениях исходного $pH_{исх}$ раствора. $pH_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

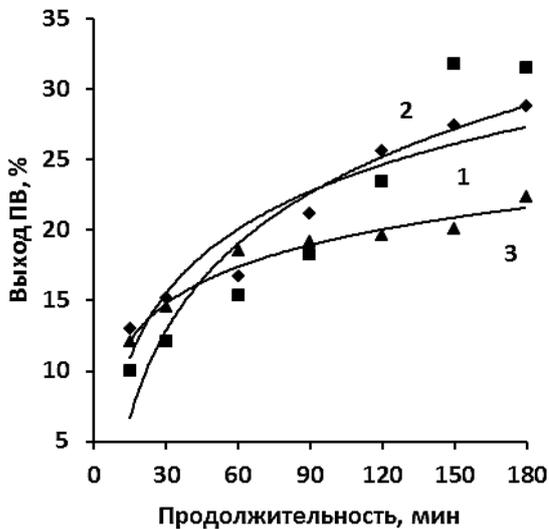


Рисунок 123 - Выход ПВ в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при различной кислотности исходного раствора. $pH_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

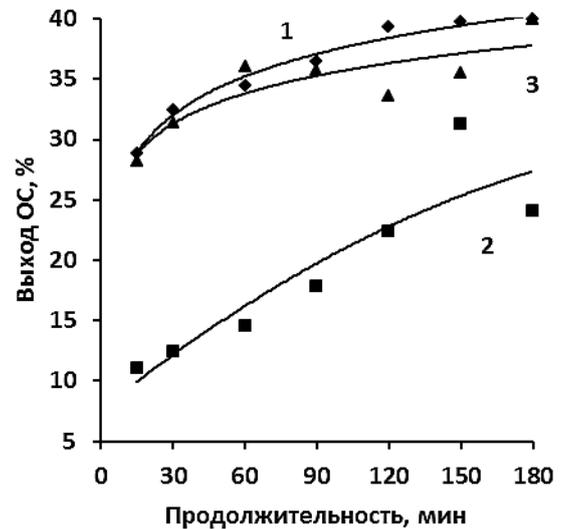


Рисунок 124 - Выход ОС в зависимости от продолжительности гидролиза ПП при различной кислотности исходного раствора. $pH_{исх} = 1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

В частности, при всех значениях исходного значения $pH_{исх}$ гидролизующего агента с ростом продолжительности гидролиз-экстракции, в кинетике выхода микрогеля наблюдаются два максимума, характерных для последовательной реакции и свидетельствующих о последовательном превращении протопектина в МГ и далее в ПВ и ОС. По аналогичной закономерности, независимо от величины $pH_{исх}$ изменяется и моносахаридный состав продуктов распада ПП (рис. 125-129).

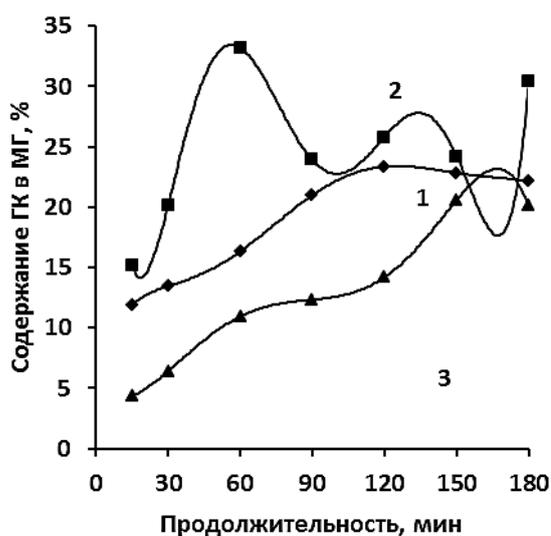


Рисунок 125 - Содержание ГК в МГ при различной продолжительности реакции гидролиза ПП.
 $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

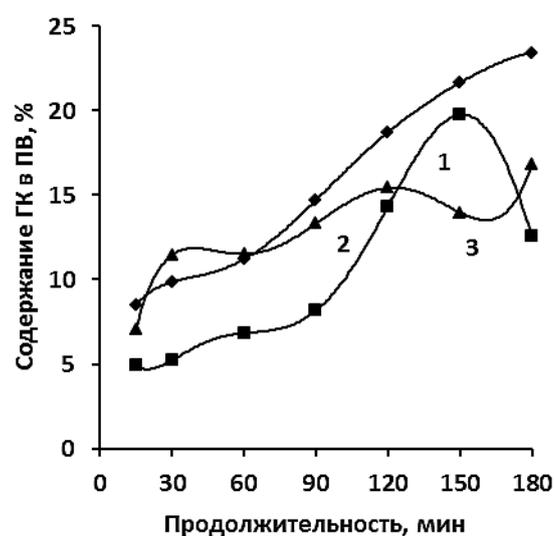


Рисунок 126 - Содержание ГК в МГ при различных продолжительностях реакции гидролиза ПП.
 $pH_{исх}=1,05(1); 1,2(2); 1,4(3)$

Наряду со звеньями галактуроновой кислоты в формировании первичной структуры пектиновых макромолекул участвуют мономерные звенья нейтральных сахаров. Исследование зависимости моносахаридного состава продуктов распада протопектина от продолжительности процесса гидролиза и значения $pH_{исх}$ раствора-гидролизата, позволяет произвести расчет численных значений констант соответствующих реакций.

Моносахаридный состав микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов был определен методом газожидкостной хроматографии, используя

метод внутреннего стандарта. При всех исследованных $pH_{исх}$ гидролизующего агента, в кинетических кривых выхода, как суммы нейтральных сахаров, так и отдельных моносахаридов, в зависимости от продолжительности процесса гидролиз-экстракции наблюдаются два-три максимума (рис. 127-129), что указывает на сложность процесса распада моносахаридных остатков протопектина и может быть обусловлено различием в кинетике гидролиза мономерных звеньев моносахарида, находящегося в различных участках цепи пектиновой макромолекулы.

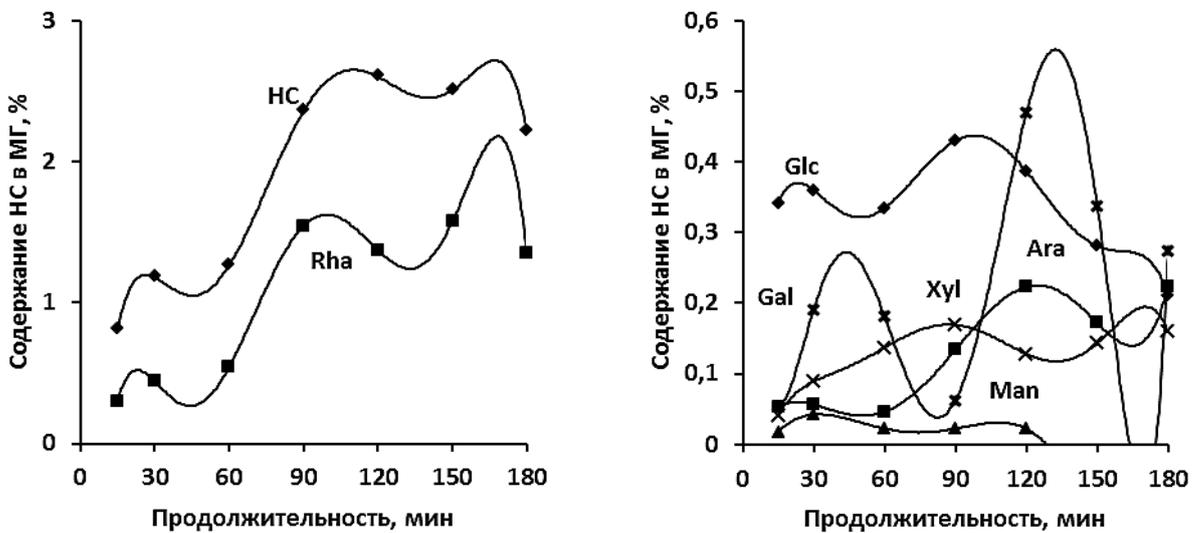


Рисунок 127 - Кинетика формирования моносахаридного состава МГ при гидролизе ПП. $pH_{исх} = 1,05$.

В таблицах 71-82 представлены экспериментальные данные кинетики распада протопектина корзинки подсолнечника при $pH=1,05$, 1,2 и 1,4. Анализ данных свидетельствует о том, что, независимо от величины $pH_{исх}$, отличительной особенностью процесса гидролиз-экстракции в статическом режиме является экстремальное накопление микрогеля, как промежуточного компонента реакции распада протопектина, и содержания его компонентов, что является следствием ряда сложных процессов, протекающих согласно последовательной реакции.

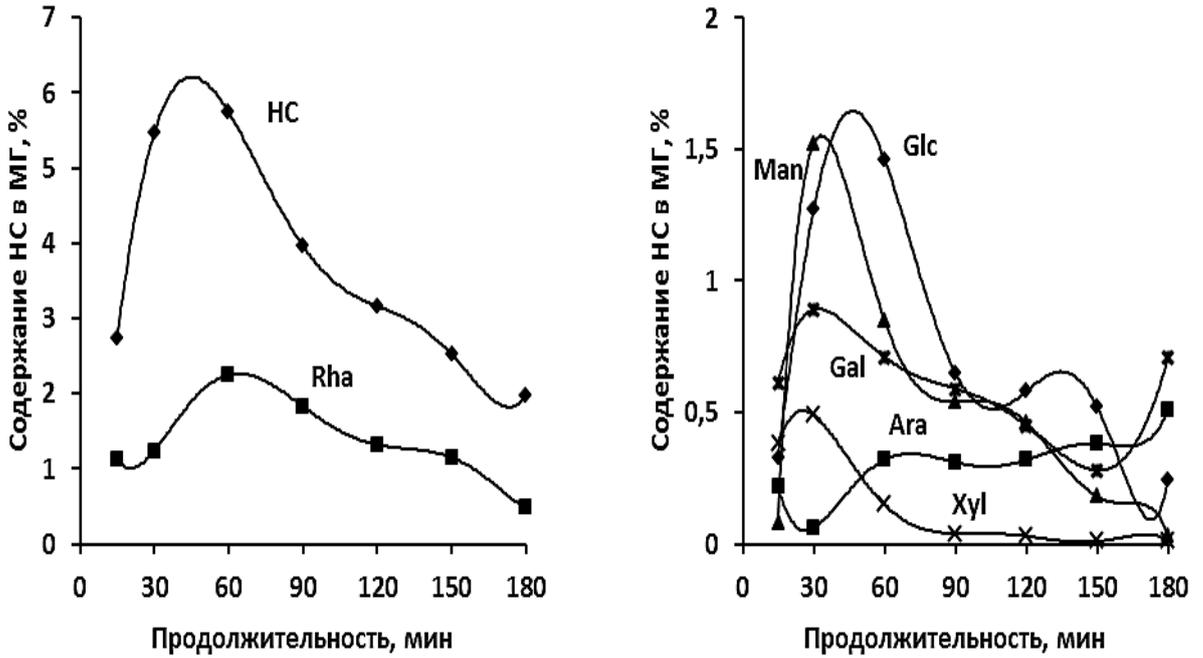


Рисунок 128 - Кинетика формирования моносахаридного состава МГ при рНисх = 1,2.

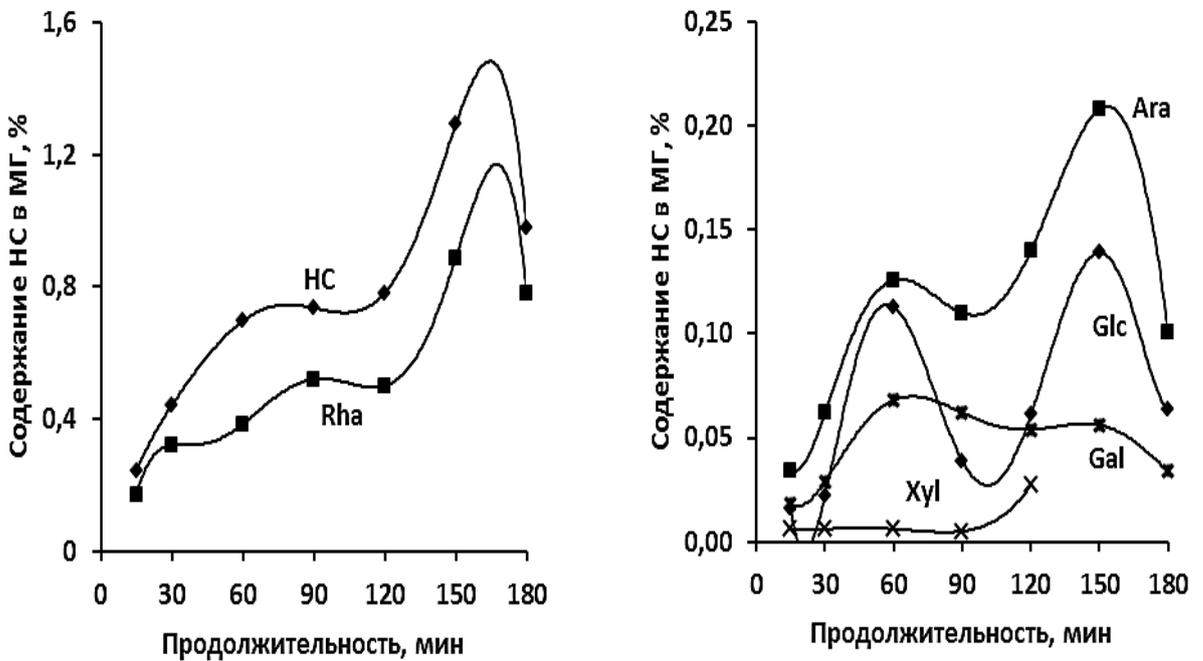


Рисунок 129 - Кинетика формирования моносахаридного состава МГ при рНисх = 1,4.

Данный факт объясняется тем, что при гидролиз-экстракции протопектина моносахаридные остатки последовательно перераспределяются в образующихся фракциях по следующей схеме:



Учитывая принятую последовательность, экспериментальные данные обрабатывали, используя уравнения кинетики последовательной реакции первого порядка:

$$\omega_{\max(MГ)} = \frac{a}{1-r} \left(e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} - e^{\frac{\ln r}{r-1}} \right) \quad (21)$$

$$k_1 = \ln \frac{r}{r-1} * t_{\max} \quad (22)$$

$$k_2 = rk_1 \quad (23)$$

где, ω_{\max} (МГ) – максимальное содержание исследуемого моносахарида в микрогеле, %.

t_{\max} - продолжительность процесса, при которой наблюдается максимальное содержание исследуемого моносахарида в МГ, мин.

a – исходное содержание моносахарида в протопектине.

Величина «а» была рассчитана суммированием содержания составляющих в микрогеле, пектиновых веществах и олигосахаридах в области стабилизации выхода компонентов (табл. 71-82). Методом итерации, используя системы уравнения (21-23), была найдена величина «r», соответствующая равенству (21), что позволило рассчитать значения констант k_1 и k_2 .

Таблица 71

Содержание моносахаридных звеньев в микрогеле КП, полученном при рН=1,05,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	НС	ГК	Сумма КОМПОНЕНТОВ	БВ	Са	Выход
15	0,302	0,342	0,053	0,017	0,04	0,055	0,809	11,907	12,716	7,69	0,718	21,124
30	0,444	0,360	0,056	0,042	0,09	0,191	1,182	13,444	14,626	6,79	0,816	22,232
60	0,543	0,335	0,046	0,022	0,14	0,181	1,264	16,329	17,593	5,88	0,978	24,451
90	1,543	0,430	0,134	0,022	0,17	0,062	2,360	20,973	23,333	2,38	1,164	26,877
120	1,373	0,387	0,223	0,022	0,13	0,470	2,603	23,346	25,949	2,64	1,191	29,780
150	1,577	0,281	0,172	-	0,14	0,338	2,511	22,819	25,330	2,18	1,147	28,657
180	1,352	0,210	0,224	-	0,16	0,274	2,220	22,12	24,340	2,63	1,028	27,998

Таблица 72

Содержание моносахаридных звеньев в пектиновых веществах КП, полученных при pH=1,05,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,476	0,400	0,208	-	0,400	0,265	1,749	8,467	10,216	2,24	0,489	12,945
30	0,627	0,358	0,142	-	0,169	0,263	1,559	9,852	11,411	3,20	0,514	15,125
60	0,955	0,240	0,135	-	0,067	0,258	1,655	11,200	12,855	3,30	0,512	16,667
90	1,087	0,277	0,169	-	0,042	0,338	1,913	14,693	16,606	3,93	0,576	21,112
120	0,864	0,327	0,179	-	-	0,442	1,812	18,707	20,519	4,42	0,613	25,552
150	1,104	0,164	0,161	-	-	0,514	1,943	21,648	23,591	2,99	0,746	27,327
180	1,164	-	0,123	-	-	0,527	1,814	23,392	25,206	2,67	0,783	28,659

Содержание моносахаридных звеньев в олигосахаридах КП, полученных при pH=1,05,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0	0,786	1,156	-	-	0,139	2,081	7,627	9,708	18,027	1,156	28,891
30	0,96	0,727	2,076	-	-	0,130	3,893	7,170	11,063	19,976	1,405	32,444
60	1,23	0,875	2,459	-	-	0,203	4,767	8,370	13,137	19,699	1,609	34,445
90	1,953	0,933	2,916	-	-	0,087	5,889	6,888	12,777	21,845	1,822	36,444
120	1,436	0,810	2,694	-	-	0,106	5,046	8,103	13,149	24,088	2,096	39,333
150	4,264	1,146	4,710	-	-	0,076	10,196	8,512	18,708	18,815	2,255	39,778
180	8,792	0,960	5,624	-	-	0,256	15,632	7,080	22,712	14,888	2,400	40,000

Содержание моносахаридных звеньев в протопектине КП при pH=1,05,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,778	1,528	1,416	0,017	0,440	0,459	4,638	28,000	32,638	27,957	2,363	62,958
30	2,032	1,445	2,274	0,042	0,258	0,584	6,635	30,467	37,102	29,966	2,734	69,802
60	2,727	1,450	2,641	0,022	0,204	0,642	7,686	35,899	43,585	28,879	3,098	75,562
90	4,584	1,640	3,219	0,022	0,212	0,487	10,164	42,555	52,719	28,155	3,563	84,437
120	3,672	1,524	3,097	0,009	0,128	1,019	9,449	50,155	59,604	31,148	3,901	94,653
150	6,945	1,591	5,043	-	0,143	0,928	14,65	52,979	67,629	23,985	4,148	95,762
180	11,308	1,170	5,971	-	0,160	1,058	19,667	52,592	72,259	20,188	4,210	96,657

Содержание моносахаридных звеньев в микрогеле КП, полученном при pH=1,2,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	1,120	0,330	0,223	0,081	0,381	0,610	2,745	15,24	17,985	4,009	0,516	22,51
30	1,243	1,272	0,060	1,522	0,492	0,890	5,479	20,10	25,579	2,630	0,421	28,63
60	2,251	1,460	0,322	0,850	0,154	0,713	5,750	33,20	38,950	1,406	0,714	41,07
90	1,830	0,651	0,310	0,540	0,040	0,590	3,961	23,92	27,881	4,576	0,963	33,42
120	1,323	0,580	0,323	0,461	0,030	0,451	3,168	25,83	28,998	2,208	0,954	32,16
150	1,150	0,520	0,381	0,180	0,010	0,282	2,523	24,20	26,723	0,317	1,020	28,06
180	0,482	0,240	0,510	0,030	0,010	0,713	1,985	30,41	32,395	3,353	0,952	36,70

Таблица 76

Содержание моносахаридных звеньев в пектиновых веществах КП, полученных при рН=1,2,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,415	0,325	0,147	-	0,280	0,151	1,318	4,90	6,218	3,359	0,453	10,03
30	0,578	0,217	0,123	-	0,120	0,143	1,181	5,21	6,391	5,232	0,487	12,11
60	0,672	0,186	0,148	-	0,039	0,139	1,184	6,82	8,004	6,822	0,574	15,40
90	0,823	0,153	0,164	-	0,012	0,204	1,356	8,16	9,516	8,103	0,631	18,25
120	0,691	0,231	0,158	-	0,020	0,275	1,375	14,33	15,705	7,063	0,652	23,42
150	0,750	0,092	0,160	-	-	0,317	1,319	19,75	21,069	9,994	0,697	31,76
180	0,811	-	0,124	-	-	0,486	1,421	12,56	13,981	16,798	0,721	31,50

Таблица 77

Содержание моносахаридных звеньев в олигосахаридах КП, полученных при рН=1,2,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	-	1,23	1,372	-	0,081	0,147	2,830	6,440	9,270	0,536	1,214	11,02
30	1,024	1,736	1,468	-	0,083	0,213	4,524	6,250	10,774	0,173	1,483	12,43
60	1,453	1,262	2,096	-	0,034	0,152	4,997	7,320	12,317	0,493	1,750	14,56
90	1,834	1,438	3,172	-	0,011	0,113	6,568	7,980	14,548	1,316	1,936	17,80
120	0,956	1,143	3,055	-	0,025	0,185	5,364	7,340	12,704	7,569	2,077	22,35
150	2,173	1,538	4,757	-	-	0,174	8,642	8,521	17,163	11,908	2,249	31,32
180	4,867	1,934	5,733	-	-	0,139	12,673	7,634	20,307	1,242	2,531	24,08

Содержание моносахаридных звеньев в протопектине КП при pH=1,2,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	1,535	1,885	1,742	-	0,742	0,908	6,812	26,580	33,392	7,904	2,183	43,56
30	2,845	3,225	1,651	-	0,695	1,246	9,662	31,560	41,222	8,035	2,391	53,17
60	4,376	2,908	2,566	-	0,227	1,004	11,081	47,340	58,421	8,721	3,038	71,03
90	4,487	2,242	3,646	-	0,063	0,907	11,345	40,060	51,405	13,995	3,530	69,47
120	2,97	1,954	3,536	-	0,075	0,911	9,446	47,500	56,946	16,840	3,683	77,93
150	4,073	2,15	5,298	-	0,010	0,773	12,304	52,471	64,775	22,219	3,966	91,14
180	6,16	2,174	6,367	-	0,010	1,338	16,049	50,604	66,653	21,393	4,204	92,28

Таблица 79

Содержание моносахаридных звеньев в микрогеле КП, полученном при pH=1,4,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,170	0,016	0,034	-	0,006	0,018	0,244	4,331	4,575	1,465	0,183	6,223
30	0,322	0,022	0,062	-	0,006	0,029	0,441	6,400	6,841	1,774	0,273	8,888
60	0,384	0,113	0,126	-	0,006	0,068	0,697	10,920	11,617	2,337	0,491	14,445
90	0,520	0,039	0,110	-	0,005	0,062	0,736	12,320	13,056	1,878	0,622	15,556
120	0,500	0,061	0,140	-	0,027	0,054	0,782	14,184	14,966	2,398	0,661	18,025
150	0,888	0,139	0,208	-	-	0,056	1,291	20,587	21,878	3,883	0,907	26,668
180	0,781	0,064	0,101	-	-	0,034	0,980	20,107	21,087	3,900	0,791	25,778

Таблица 80

Содержание моносахаридных звеньев в пектиновых веществах КП, полученных при рН=1,4, в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,329	0,03	0,065	-	0,011	0,035	0,470	7,080	7,550	4,098	0,353	12,001
30	0,523	0,036	0,100	-	0,010	0,048	0,717	11,440	12,157	1,844	0,443	14,444
60	0,491	0,144	0,160	-	0,007	0,087	0,889	11,509	12,398	5,419	0,627	18,444
90	0,638	0,048	0,136	-	0,006	0,076	0,904	13,301	14,205	4,141	0,764	19,110
120	0,544	0,066	0,153	-	0,029	0,059	0,851	15,410	16,261	2,577	0,718	19,556
150	0,666	0,104	0,156	-	-	0,042	0,968	13,960	14,928	4,392	0,680	20,000
180	0,673	0,056	0,087	-	-	0,029	0,845	16,800	17,645	3,896	0,682	22,223

Таблица 81

Содержание моносахаридных звеньев в олигосахаридах КП, полученных при рН=1,4,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0	4,109	3,031	-	0,246	0,158	7,544	7,225	14,769	12,042	1,411	28,222
30	1,097	3,509	5,703	-	0,395	0,307	11,011	6,893	17,904	11,863	1,567	31,334
60	2,354	2,621	6,113	-	0,770	0,191	12,049	8,280	20,329	13,752	1,919	36,000
90	1,767	1,803	5,059	-	0,250	0,34	9,219	9,517	18,736	15,012	2,029	35,777
120	0,708	1,235	3,842	-	0,144	1,225	7,154	6,275	13,429	18,113	2,013	33,555
150	0,907	1,991	4,878	-	0,647	0,391	8,814	8,498	17,312	15,993	2,251	35,556
180	1,148	2,516	5,884	-	0,828	0,156	10,532	8,148	18,680	18,652	2,668	40,000

Содержание моносахаридных звеньев в протопектине КП при pH=1,4,
в процентах по отношению к распаду ПП

Продолжительность гидролиза, мин	Rha	Glc	Ara	Man	Xyl	Gal	HC	ГК	Сумма компонентов	БВ	Са	Выход
15	0,499	4,155	3,129		0,262	0,211	8,256	18,636	26,892	17,606	1,947	46,445
30	1,941	3,568	5,865		0,411	0,384	12,169	24,733	36,902	15,481	2,283	54,666
60	3,229	2,877	6,399		0,784	0,345	13,634	30,709	44,343	21,508	3,037	68,888
90	2,925	1,89	5,305		0,261	0,479	10,860	35,138	45,998	21,031	3,415	70,444
120	1,752	1,363	4,135		0,201	1,337	8,788	35,869	44,657	23,088	3,392	71,137
150	2,461	2,234	5,242		0,647	0,489	11,073	43,044	54,117	24,268	3,837	82,222
180	2,602	2,636	6,071		0,828	0,218	12,355	45,055	57,410	26,448	4,142	88,000

Константы k_1 и k_2 , для оценки реакционной способности нейтральных и кислых составляющих протопектина в реакции гидролиз-экстракции, были рассчитаны для распада связей галактуроновой кислоты, суммы нейтральных сахаров и моносахаридов. Примеры экспериментальных данных, необходимых для расчета, представлены на рисунках 121-129. В таблицах 83-85 представлены: время гидролиз-экстракции в области максимума (t_{\max} , мин), найденные значения $r=k_2/k_1$, используя которые рассчитаны выходы компонентов (W_p), и рассчитанные значения констант k_1 и k_2 . Сопоставление значений экспериментального ($W_{\text{э}}$) и рассчитанного выхода (W_p) микрогеля и его составляющих показывает, что независимо от величины рН, во всех случаях, выход компонентов, рассчитанный по величинам r отличается от $W_{\text{э}}$ на порядок 10^{-6} и ниже, что доказывает высокую точность подбора величин r и, соответственно, расчета по уравнениям 22 и 23 значений констант k_2 и k_1 .

Сравнивая два полимера с сетчатой структурой – протопектин и микрогель (табл. 83-85), установлено, что при равных условиях, МГ распадается быстрее, чем ПП (во всех случаях $r>1$ и $k_2 > k_1$). Аналогичная закономерность наблюдается для суммы НС, связи которых в микрогеле разрушаются быстрее, чем в протопектине. Распад нейтральных сахаров происходит поэтапно, в несколько стадий с различными кинетическими параметрами. Варьирование рН_{исх} гидролизующего агента влияет на значение r , но закономерность процесса распада при этом сохраняется неизменной: распад НС происходит быстрее в микрогеле, чем в протопектине.

В отличие от нейтральных сахаров, распад остатков галактуроновой кислоты протекает быстрее в протопектине, чем в микрогеле ($r<1$ и $k_2 < k_1$). Изменение рН_{исх} практически не оказывает влияния на значения констант распада звеньев ГК в МГ, но проявляется при распаде связей, образованными моносахаридами. Для всех компонентов нейтральных сахаров характерен быстрый распад связей в микрогеле по сравнению с протопектином ($r>1$ и $k_2 > k_1$, в большинстве случаев $r \gg 1$ и $k_2 \gg k_1$). Для моносахаридов характерна

энергетическая неравноценность распада одного и того же компонента, проявляющаяся в появлении ряда максимумов на кинетических кривых (рис. 127-129) и, соответственно, в разнице значений констант k_1 и k_2 (табл. 83-85).

Таблица 83

Параметры уравнений последовательной реакции распада протопектина при рН=1,05

Компоненты	t, мин	a, %	r	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$W_3 - W_p$
МГ	219,30	100,00	5,0124	0,001832	0,009182	$-1,40E^{-05}$
МГ	127,40	100,00	5,0559	0,003136	0,015856	$-7,50E^{-05}$
ГК	125,00	41,80	0,3577	0,012805	0,004580	$1,86E^{-06}$
НС	25,20	32,54	23,5744	0,005555	0,130958	$-1,20E^{-05}$
НС	110,00	32,54	9,4051	0,002424	0,022799	$-4,10E^{-06}$
НС	168,00	32,54	9,0696	0,001626	0,014751	$-6,80E^{-05}$
Rha	24,00	4,73	6,1723	0,014662	0,090498	$-2,80E^{-06}$
Rha	98,00	4,73	1,1432	0,009536	0,010902	$-1,60E^{-05}$
Rha	166,00	4,73	0,6122	0,007622	0,004666	$8,00E^{-05}$
Glc	23,50	4,00	8,0403	0,012599	0,101300	$-7,40E^{-08}$
Glc	99,50	4,00	6,5070	0,003418	0,022241	$1,70E^{-07}$
Ara	125,00	6,50	25,2294	0,001066	0,026890	$1,24E^{-06}$
Man	33,00	2,14	46,3564	0,002563	0,118816	$3,14E^{-08}$
Man	103,50	2,14	76,7804	0,000553	0,042495	$1,77E^{-08}$
Xyi	87,00	1,17	4,4703	0,004960	0,022172	$-6,80E^{-07}$
Xyi	171,00	1,17	3,6887	0,002839	0,010472	$-1,60E^{-06}$
Gal	44,40	3,00	8,2427	0,006559	0,054067	$-3,30E^{-07}$
Gal	132,40	3,00	3,1378	0,004040	0,012677	$-1,30E^{-07}$

Параметры уравнений последовательной реакции распада
протопектина при рН=1,2

Компоненты	t, мин	a, %	r	$k_{1, \text{мин}^{-1}}$	$k_{2, \text{мин}^{-1}}$	Wэ-Wp
МГ	138,00	100,00	3,83835	0,003434	0,013181	-1,10E ⁻⁰⁵
МГ	60,10	100,00	3,15429	0,008873	0,027987	-1,10E ⁻⁰⁵
ГК	56,50	41,80	0,09936	0,045375	0,004509	-3,80E ⁻⁰⁵
ГК	136,00	41,80	0,19588	0,014907	0,002920	1,21E ⁻⁰⁵
НС	48,50	32,54	3,26570	0,010770	0,035172	1,76E ⁻⁰⁵
Rha	62,80	4,73	0,52724	0,021560	0,011367	-1,00E ⁻⁰⁵
Rha	128,00	4,73	1,75383	0,005822	0,010211	4,12E ⁻⁰⁷
Glc	45,90	4,00	1,33646	0,018780	0,025098	-9,30E ⁻⁰⁸
Glc	62,00	4,00	3,85838	0,007619	0,029397	-6,40E ⁻⁰⁷
Ara	70,50	6,50	16,77821	0,002535	0,042536	7,63E ⁻⁰⁷
Ara	142,00	6,50	16,61360	0,001268	0,021058	4,20E ⁻⁰⁸
Man	33,20	2,14	0,11262	0,074123	0,008348	-1,70E ⁻⁰⁸
Man	99,00	2,14	1,49614	0,008202	0,012272	1,82E ⁻⁰⁷
Man	169,50	2,14	11,35940	0,001384	0,015720	-1,10E ⁻⁰⁶
Xyl	25,50	1,17	0,64056	0,048595	0,031128	7,10E ⁻⁰⁷
Xyl	101,00	1,17	26,70980	0,001265	0,033790	-7,80E ⁻⁰⁷
Xyl	169,70	1,17	15,26931	0,001126	0,017188	9,63E ⁻⁰⁸
Gal	59,70	3,00	1,33133	0,014468	0,019261	-1,50E ⁻⁰⁶
Gal	125,00	3,00	3,05097	0,004351	0,013275	-1,10E ⁻⁰⁶

Например, в кинетике распада связей остатков рамнозы при рН=1,05 появляются три максимума (рис. 127) при продолжительности гидролиз-экстракции - 24, 98 и 166 минут и соответствующих найденных значений r 6,1723; 1,1432; 0,6122. Очевидно, в начале процесса гидролиз-экстракции

происходит интенсивный распад связей рамнозы, скорее всего, локализованной в боковых цепях рамногалактуронана. С увеличением продолжительности экстрагирования, темп распада Rha снижается и, затем, прекращается. Дальнейшее обогащение состава микрогеля остатками рамнозы происходит за счет интенсификации распада прочих остатков моносахаридов. При максимальной продолжительности гидролиз-экстракции состав микрогеля также незначительно обогащается остатками ксилозы и маннозы.

Таблица 85

Параметры уравнений последовательной реакции распада протопектина при pH=1,4

Компоненты	t, мин	a, %	r	$k_{1, \text{мин}^{-1}}$	$k_{2, \text{мин}^{-1}}$	Wэ-Wp
МГ	90,00	100,00	11,28707	0,002618	0,029547	$9,21E^{-07}$
МГ	165,00	100,00	4,97498	0,002446	0,012170	$-2,00E^{-06}$
ГК	168,00	41,80	0,37812	0,009309	0,003520	$-3,80E^{-07}$
НС	79,20	32,54	39,4871	0,001206	0,047620	$-1,20E^{-06}$
НС	165,00	32,54	18,1956	0,001023	0,018605	$-1,30E^{-05}$
Rha	63,00	4,73	33,6740	0,001708	0,057529	$-1,30E^{-06}$
Rha	168,00	4,73	2,03570	0,004085	0,008317	$-7,80E^{-07}$
Glc	56,50	4,00	31,4102	0,002006	0,063017	$-2,60E^{-07}$
Glc	150,50	4,00	25,2635	0,000884	0,022342	$-6,40E^{-07}$
Ara	70,50	6,50	16,7782	0,002535	0,042536	$1,00E^{-05}$
Ara	142,00	6,50	16,6136	0,001268	0,021058	$-4,10E^{-07}$
Xyl	43,00	1,17	172,0163	0,000700	0,120411	$-4,50E^{-08}$
Gal	68,00	3,00	39,0620	0,001416	0,055315	$1,06E^{-07}$
Gal	144,50	3,00	48,9319	0,000562	0,027485	$-2,00E^{-07}$

Таким образом, исследование процесса распада протопектина растительного сырья, анализ физико-химических параметров полученных фракций, расчёт кинетических параметров реакции распада, как последовательного превращения полимера с сетчатой структурой в вещества с привитой и линейной структурой, позволяют разработать научную основу регулирования состава и структуры микрогеля и пектиновых веществ, путем подбора величины рН гидролизующего агента и продолжительности процесса гидролиз-экстракции.

4.2. Кинетика распада протопектина в динамическом режиме

Как отмечалось в Главе 3, в динамическом режиме гидролиз-экстракции характер взаимодействия растительной клетки и гидролизующего агента существенно изменяется, приводя к увеличению выхода продуктов реакции распада протопектина и обогащению их звеньями галактуроновой кислоты. В связи с этим, представляет интерес детально исследовать распад ПП в динамике и оценить соответствующие кинетические параметры данного процесса.

В связи с общей закономерностью протекания процесса распада протопектина в динамическом режиме для всех исследованных видов сырья, далее приведены экспериментальные и рассчитанные данные, касающиеся корзинки подсолнечника. Подробный анализ кинетики распада ПП КП также представляет интерес в том плане, что для данного вида сырья характерно высокое содержание ионов кальция и, соответственно, полимера с сетчатой структурой – микрогеля.

Гидролиз-экстракцию протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме проводили, используя необработанные КП и предварительно обработанные растворами хлорида натрия. Набухшее сырьё помещали в экстракционную колонку, процесс обработки и последующей экстрак-

ции проводили по методике, описанной в Главах 2 и 3. Раствор-гидролизат последовательно разделяли на восемь фракций, каждую из которых, в свою очередь, разделяли на микродель, пектиновые вещества и олигосахариды [280, 283, 285].

Как и при других способах, при гидролиз-экстракции в динамическом режиме, максимальный выход микроделя наблюдается, как и следовало ожидать, для необработанных образцов корзинки подсолнечника. Выход МГ закономерно уменьшается с ростом концентрации хлорида натрия, а выход пектиновых веществ увеличивается (рис. 130).

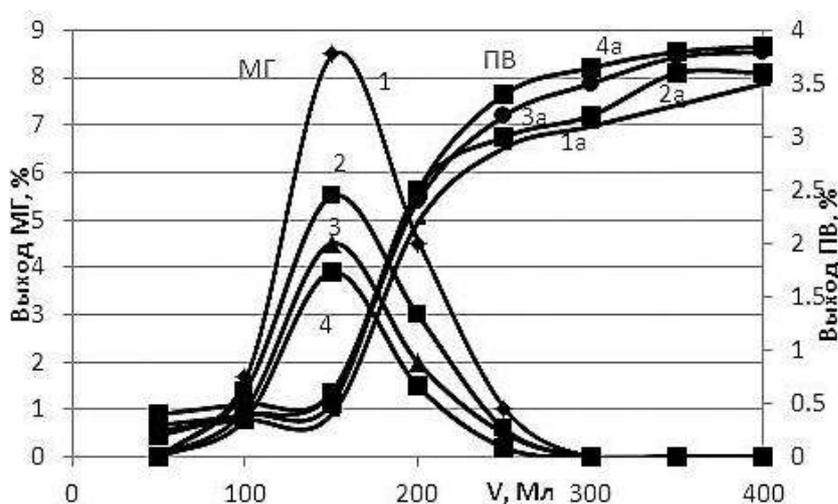


Рисунок 130 - Выход фракций микроделя (1-4) и пектиновых веществ (1а-4а) для необработанных КП (1,1а) и КП, обработанных растворами NaCl: 1М (2,2а), 2М (3,3а) и 3М (4,4а).

Фракции олигосахаридов представляют собой низкомолекулярные компоненты с низким содержанием звеньев галактуроновой кислоты, поэтому для расчёта кинетических параметров процесса распада протопектина в динамическом режиме, обработку результатов проводили без учета содержания ОС. Это значительно упрощает ход кинетических расчетов и не влияет на установление закономерности процесса распада ПП. При этом, первоначальное содержание протопектина в корзинке подсолнечника принимается равным суммарному количеству фракций микроделя и пектиновых веществ (рис.

131) после полного завершения процесса распада. Динамику выхода фракций пересчитывали на содержание остатков галактуроновой кислоты ($n(\text{ГК})$) на единицу исходной массы КП (рис. 131) [343]. Данный подход к расчётам не означает, что при распаде протопектина разрушаются исключительно связи с остатками ГК. Галактуроновая кислота, в данном случае, является индикатором распада ПП. Так как содержание ГК находится в эквивалентной зависимости от суммарного выхода продуктов распада протопектина, то количество галактуроновой кислоты следует понимать, как количество ПП, содержащегося в единице массы исходного сырья [343].

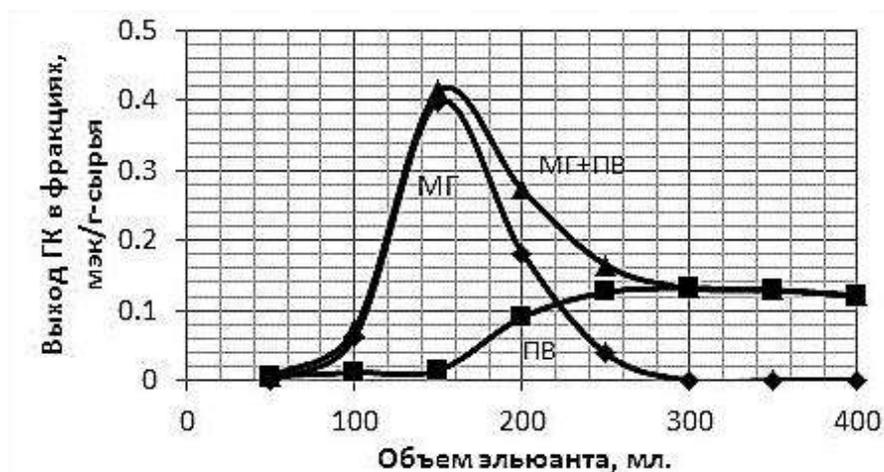


Рисунок 131 - Выход фракций микрогеля, пектиновых веществ, суммы МГ и ПВ в пересчёте на количество галактуроновой кислоты.

Закономерность процесса распада протопектина, вне зависимости от концентрации хлорида натрия, используемого при обработке, остаётся неизменной, как и для прочих видов сырья: выход микрогеля в зависимости от объёма элюанта носит экстремальный характер, а образование пектиновых веществ начинается после достижения выхода МГ максимальной точки. Экспериментальные данные и результаты расчёта кинетических параметров представлены в таблице 86.

Для обработки экспериментальных данных распада протопектина использовали уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке:

$$n_0 x = -n_0 \frac{1+\beta}{\beta} \ln(1-x) - k \frac{PV}{\beta RT}, \quad (24)$$

где: n_0 – суммарное содержание остатков галактуроновой кислоты в сумме МГ и ПВ или содержание ГК в протопектине в расчёте на один грамм исходного сырья, мэк/г-сырья; x – доля остатков галактуроновой кислоты в распавшемся протопектине; P – давление; V – объём колонки; R – газовая постоянная; T – температура.

Принимая $n_0 x = Z$ и $-n_0 \ln(1-x) = Y$, уравнение (24) будет описывать прямую линию с отрезком на оси ординат $-k(PV/\beta RT)$ и тангенсом угла φ наклона $\operatorname{tg}\varphi = (1+\beta)/\beta$, что даёт возможность оценить величины β и k [343].

Таблица 86

Данные для расчёта кинетических параметров процесса распада протопектина в динамическом режиме*

Кинетические параметры	Объём фракции, мл								Σ
	50	100	150	200	250	300	350	400	
m(МГ+ПВ), мг	2,500	20,500	89,000	67,000	39,000	31,0000	33,0000	35,0000	317,00
m(ГК), мг	1,020	12,890	72,410	47,700	28,820	23,0600	22,5700	21,2100	229,69
n(остГК), мэк/г-сырья	0,0058	0,0736	0,4138	0,2726	0,1647	0,1318	0,129	0,1212	1,3125
x	0,0044	0,0561	0,3153	0,2077	0,1255	0,1004	0,0983	0,0923	1,0000
$Z=x \cdot n_0$		0,0758	0,4971	0,3055	0,176	0,1389	0,1358	0,1272	
$Y = (-1)n_0 \ln(1-x)$		0,8468	0,9649	0,6679	0,2332	0	0	0	

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

Из графика зависимости величины Z от Y , построенного по уравнению (24) для необработанных и обработанных хлоридом натрия корзинок подсолнечника, видно, что во всех случаях зависимость Z от Y описывается уравнением прямой линии, что даёт возможность определить параметры уравнения (24) (рис. 132).

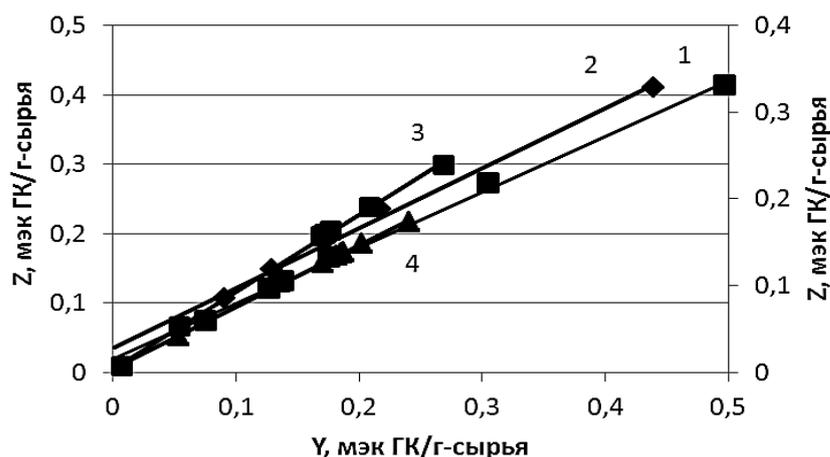


Рисунок 132 - Зависимость Z от Y для распада протопектина необработанных КП (1) и обработанных растворами хлорида натрия с концентрацией 1(2), 2(3) и 3М (4) (линии 1 и 4 расположены по основной вертикальной оси, 2 и 3 – по вспомогательной).

Взаимосвязь параметров Z и Y для корзинки подсолнечника до и после обработки NaCl описывается уравнениями корреляции: $Z = 0,8035Y + 0,0195$ (необработанные КП, $R^2=0,9983$), $Z = 0,691Y + 0,0286$ (КП, обработанные 1М NaCl , $R^2=0,9964$), $Z = 0,8915Y + 0,0039$ (КП, обработанные 2М NaCl , $R^2=0,9988$), $Z = 0,8865Y + 0,006$ (КП, обработанные 3М NaCl , $R^2=0,9993$). Достаточно высокое значение коэффициента корреляции (R^2) доказывает применимость уравнения (24) для описания процесса распада протопектина корзинки подсолнечника в режиме динамики. Используя полученные данные, были рассчитаны значения β и k (табл. 87).

Таблица 87

Рассчитанные величины β и k для распада протопектина корзинки подсолнечника до- и после предварительной обработки*

Параметры уравнения	C(NaCl), М			
	0	1	2	3
β	-5,089	-3,236	-9,217	-8,696
k	12,090	11,280	4,380	6,360

* $V=241,15 \text{ см}^3$, $T=358,15^\circ\text{K}$, $P=1 \text{ атм.}$, $R=82,06 \text{ (атм}\cdot\text{см}^3)/((\text{мэк/г-сырья})\cdot^\circ\text{K})$.

Аналогичные расчёты были проведены для описания процесса распада протопектина корзинки подсолнечника при различной температуре. В данном случае зависимость Z и Y также хорошо описывается корреляционными уравнениями: $Z = 0,8639 Y + 0,0031$ ($R^2 = 0,9994$, $T = 60^\circ\text{C}$) и $Z = 0,8555 Y + 0,0067$ ($R^2 = 0,9978$, 70°C). Значения величин β и k при этом составили: $\beta = -7,348$, $k = 2,58$ ($T = 60^\circ\text{C}$) и $\beta = -6,920$, $k = 5,41$ ($T = 70^\circ\text{C}$). Используя полученные данные, а также значение k , представленное в таблице 86 (необработанные КП, $T = 85^\circ\text{C}$), по уравнению Аррениуса был построен график зависимости $\ln k$ от $1/T$, описывающийся корреляционным уравнением $\ln k = -7322,1(1/T) + 22,963$ ($R^2 = 0,9949$), что позволило оценить энергию активации процесса распада протопектина, равную $E_a = 60,81 \text{ кДж/(моль (ГК))}$.

Таким образом, процесс распада протопектина в динамическом режиме хорошо описывается на основании общей закономерности кинетики химической реакции, протекающей в потоке растворителя. В то же время, многие экспериментальные данные свидетельствуют о последовательности реакции распада протопектина с образованием водонабухающего микрогеля, как промежуточного соединения. В связи с этим интересна оценка кинетических параметров процесса на основе последовательной реакции, протекающей в потоке растворителя.

В таблице 88 приведена динамика распада ПП КП на микрогель и пектиновые вещества, а на рисунке 133 – динамика суммарного выхода компонентов в пересчёте на содержание галактуроновой кислоты при различных значениях температуры гидролиз-экстракции. Как и для прочих исследованных видов растительного сырья, для корзинки подсолнечника изменение температуры процесса не оказывает влияние на закономерность изменения выходов фракций. При всех значениях температуры зависимость выхода суммы микрогеля и пектиновых веществ носит экстремальный характер. Увеличение температуры приводит к повышению выхода МГ и ПВ и смещению области максимума в сторону начала оси координат [344]. 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 [344].

Таблица 88

Выход и содержание галактуроновой кислоты
в микрогеле и пектиновых веществах

Параметры	Объём фракций, мл								Σ
	50	100	150	200	250	300	350	400	
Вых. МГ, %	0	1,7	8,5	4,5	1	0	0	0	15,7
ГК, %	0	64,2	82,2	70,8	67,2	0	0	0	
m (МГ), г	0	0,017	0,085	0,045	0,01	0	0	0	0,157
m(ГК), мг	0	10,91	69,87	31,86	6,72	0	0	0	119,36
n(остГК), мэк/г-сырья	0	0,06237	0,39926	0,18206	0,0384	0	0	0	0,68208
Вых. ПВ, %	0,3	0,4	0,4	2,2	2,9	3,1	3,3	3,5	16
ГК, %	40,8	56,4	63,6	72	76,2	74,4	68,4	60,6	
m (ПВ), г	0,0025	0,0035	0,004	0,022	0,029	0,031	0,033	0,035	0,16
m (ГК), мг	1,02	1,97	2,54	15,84	22,1	23,06	22,57	21,21	110,32
n (остГК), мэк/г-сырья	0,00583	0,01128	0,01454	0,09051	0,12627	0,13179	0,12898	0,1212	0,63041

Экспериментальные данные обрабатывали, используя уравнение последовательной необратимой реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), протекающей в потоке гидролизующего раствора:

$$k_1 = n_0 \frac{RT}{PV(1-K)} \left\{ -v_2(1-K) \ln(1-x) - [v_1 - 1 + K(1-v_2)]x + \frac{v_2 - v_1}{K} (1-x)^K - \frac{v_2 - v_1}{K} \right\}, \quad (25)$$

где: n_0 – содержание галактуроновой кислоты в сумме микрогеля и пектиновых веществ или содержание ГК в протопектине в расчёте на один грамм сырья (мэк/г-сырья), x – доля галактуроновой кислоты в распавшемся протопектине, R – газовая постоянная ($\text{см}^3 \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град}$), T – температура, K, P – давление (атм.), V – объём колонки (см^3).

Величина K уравнения (25) вычисляется по уравнению:

$$(1 - x_m)^{K-1} = \frac{1}{K}, \quad (26)$$

где x_m – количество распавшегося протопектина, соответствующее максимальному выходу микрогеля (рис. 133).

Логарифмируя выражение (26), получаем:

$$(1 - K) \ln(1 - x_m) = \ln K \quad (27)$$

Обозначая:

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

$$\ln K = U \quad (28)$$

Построив график, по точке пересечения Z с U можно определить значение величину K . и определяя общий распад ПП (рис. 133), соответствующий максимальному выходу микрогеля, используя уравнение (25), можно вычислить константу скорости реакции распада протопектина на микрогель (k_1).

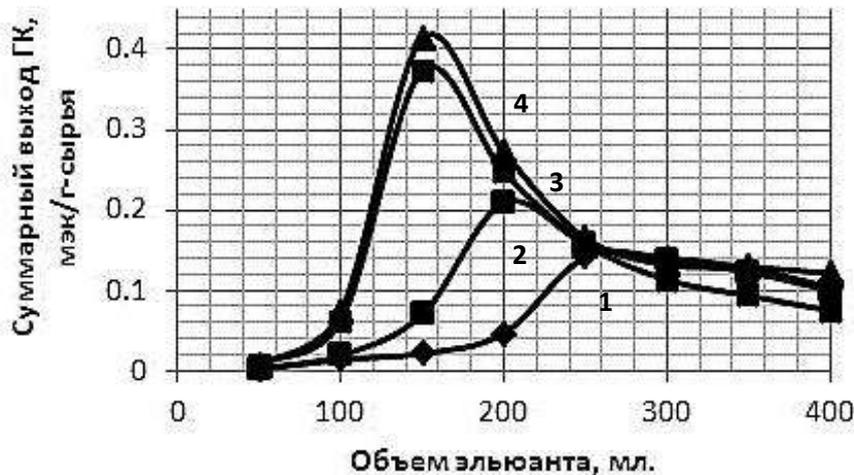


Рисунок 133 - Суммарный выход микрогеля и пектиновых веществ в пересчёте на содержание галактуроновой кислоты при температуре гидролиз-экстракции 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95 °C (4).

Используя рассчитанные значения, можно определить константу скорости реакции распада микрогеля на пектиновые вещества (k_2), используя уравнение:

$$K = \frac{k_2 v_1}{k_1 v_2} \quad (29)$$

На рисунке 134 приведён график зависимости параметров Z и U от величины K , построенный с использованием уравнения (28) для продуктов распада протопектина, полученных при различной температуре. При всех значениях температуры гидролиз-экстракции кривых Z и U пересекаются. С увеличением температуры процесса точки пересечения смещаются в область начала координат.

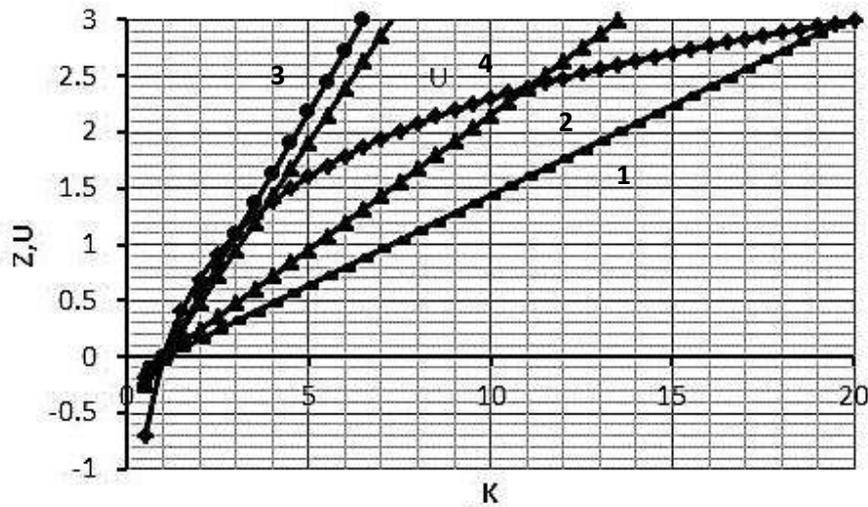


Рисунок 134 - Зависимость параметров Z и U от величины K для реакции распада протопектина при 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°C (4).

Для определения величины p_0 , входящей в уравнение (25), необходимо оценить зависимость суммарного количества галактуроновой кислоты, отнесенного к единице исходного сырья от объема фракций при различной температуре (рис. 135). Максимальный суммарный выход остатков ГК, фактически является её общим содержанием в исходном сырье p_0 .

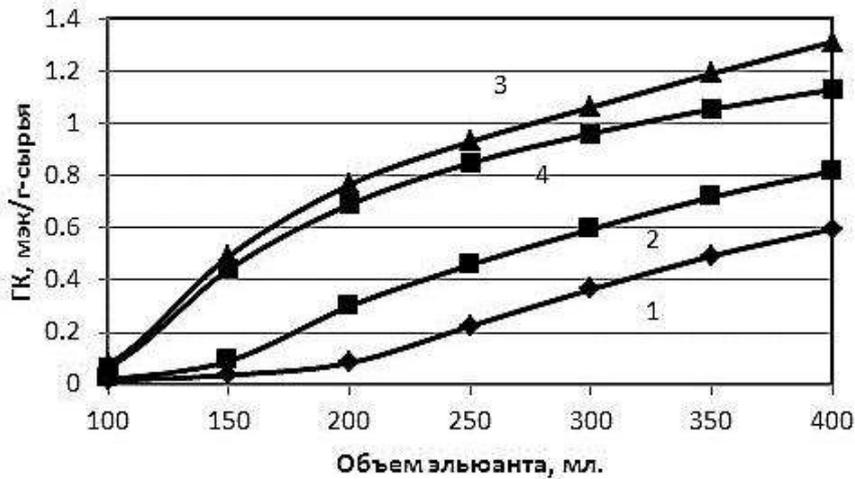


Рисунок 135 - Зависимость выхода галактуроновой кислоты от объема фракций при температуре гидролиз-экстракции 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°C (4).

Кривые зависимости Z и Y достигают предела при температуре гидролиз-экстракции 85°C и содержании галактуроновой кислоты в области более 1,3 мэк/г-сырья. Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению выхода суммарного содержания микрогеля и ГК. Учитывая данный факт, значение n_0 принято за 1,3125 мэк/г-сырья.

Таким образом, установив численные значения n_0 и K , определив величину x_m из данных рисунка 135, для расчета величины k_1 необходимо было определить значения v_1 и v_2 , которые возможно рассчитать по формулам: $v_1 = n(\text{ГК})_{\text{МГ}}/n_0$, $v_2 = n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}/n_0$, где $n(\text{ГК})_{\text{МГ}}$ – и $n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}$, – отношение массы галактуроновой кислоты в микрогеле и пектиновых веществах к молекулярной массе ($M(\text{ГК})_{\text{ост}}$) остатков ГК, равной 175 Дал. Величина x , входящая в уравнение (25), определяется по формуле $x = n(\text{ГК})_{\text{сум}}/n_0$. Величина n_0 , определённая из данных, представленных на рисунке 135, равна 1,3125 мэк/г-сырья.

В качестве примера в таблице 89 приведены численные значения параметров расчёта констант k_1 и k_2 по уравнениям (25) и (29) для каталитического распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора при 85°C.

Для расчёта приняты 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 89

Численные значения параметров уравнения (25) и (29)

V, мл	x	v ₁	v ₂	A	B	C	Σ(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 рассчитаны величины k_1 и k_2 для других значений температуры процесса гидролиз-экстракции протопектина. Анализ данных, представленных в таблице 89, доказывает правильность принятого подхода к оценке параметров реакции последовательного распада протопектина в потоке гидролизующего раствора, позволившего оценить количественные параметры рассматриваемого процесса. Из таблицы 89 также видно, что значения констант k_1 и k_2 не остаются постоянными, а экстремально изменяются в зависимости от объёма выхода фракций по закономерности, схожей с изменением выходов фракций микрогеля и пектиновых веществ. В связи с этим, необходимо провести подробный анализ процессов, протекающих в пределах каждой отдельной фракции.

Константы скорости распада протопектина, в данном случае, рассчитывали по уравнению (30):

$$Z = \frac{1 + \beta}{\beta} Y - k \frac{PV}{\beta RT} \quad (30)$$

где $n_0x=Z$ и $-n_0\ln(1-x)=Y$.

Взаимосвязь параметров Z и Y для распада протопектина корзинки подсолнечника при различной температуре процесса гидролиз-экстракции описывается уравнениями корреляции: $Z = 0,9426Y + 0,0004$ ($T=60^\circ\text{C}$, $R^2=0,9999$), $Z = 0,9213Y + 0,0011$ ($T=70^\circ\text{C}$, $R^2=0,9993$), $Z = 0,8233Y + 0,0062$ ($T=85^\circ\text{C}$, $R^2=0,9966$), $Z = 0,8433Y + 0,0045$ ($T=95^\circ\text{C}$, $R^2=0,9977$). Используя полученные данные, по уравнению (30) были рассчитаны значения β и k (табл. 90).

Таблица 90

Рассчитанные величины β и k для распада протопектина корзинки подсолнечника при различной температуре процесса гидролиз-экстракции*

Параметры уравнения	Температура процесса, °C			
	60	70	85	95
β	-17,4216	-12,7065	-5,65931	-6,38162
k	0,78996	1,631997	4,275998	3,597375

*корзинки подсолнечника без предварительной обработки, скорость потока 6 мл/мин, рН=1,2, ММ (ост. ГК) = 175, m (сырья) = 20г, диаметр колонки 32мм, 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.

Константы скорости реакций (табл. 90) были использованы для расчёта энергии активации процесса распада протопектина (рис. 136). 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 протопектина, равную $E_a = 66,97$ кДж/моль, при величине $R = 8,31441$ Дж/моль·К.

Значения констант k_1 и k_2 распада протопектина в динамическом режиме при различной температуре процесса гидролиз-экстракции при объёме

выхода фракций 100-400 мл (табл. 91) 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 .

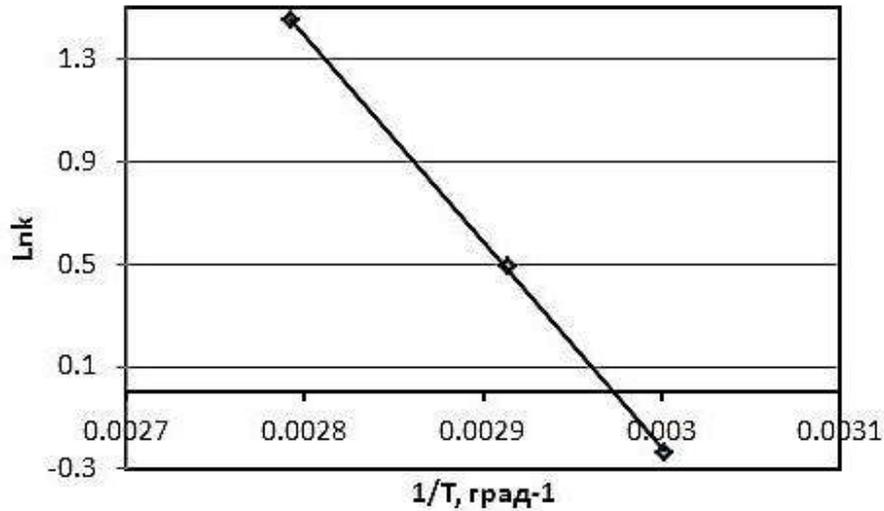


Рисунок 136 - Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора.

Таблица 91

Значения констант k_1 и k_2 для последовательной реакции распада протопектина корзинки подсолнечника

T°C	V, мл								
	100	150	200	250	300	350	400	СРЗ	СРОТК
	k_1								
60	0,705	1,106	2,399	7,319	7,257	6,604	5,352	4,39	2,56
70	1,004	3,727	11,19	8,438	7,266	6,53	5,298	6,21	2,46
85	8,987	52,625	33,718	20,12	16,07	15,726	14,776	23,15	11,44
95	6,038	37,698	24,403	15,486	11,049	9,108	7,288	15,87	8,68
	k_2								
60	8,994	14,349	8,797	4,893	14,359	26,921	55,686	19,14	12,66
70	7,779	2,675	2,862	10,640	22,573	32,543	53,433	18,93	14,79
85	0,543	0,109	1,492	9,865	-	-	-	3	3,43
95	1,08	0,27	2,526	7,586	34,904	-	-	9,27	10,25

Учитывая существенную разницу значений k_1 и k_2 фракций при различной температуре, дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили в пределах каждой фракции. Численные значения констант были использованы для расчета энергии активации процесса с использованием уравнения Аррениуса. Хорошая корреляция зависимости величины $\ln k_1$ от обратной температуры, для различных фракций, описываемая уравнением прямой линии при R^2 от 0,900 до 0,998 (рис. 137, 138), позволила оценить энергию активации процесса последовательного распада ПП→МГ→ПВ [345]. Рассчитанные по данным k_2 значения энергии активации второй реакции хуже укладываются в прямолинейную зависимость, по сравнению с k_1 .

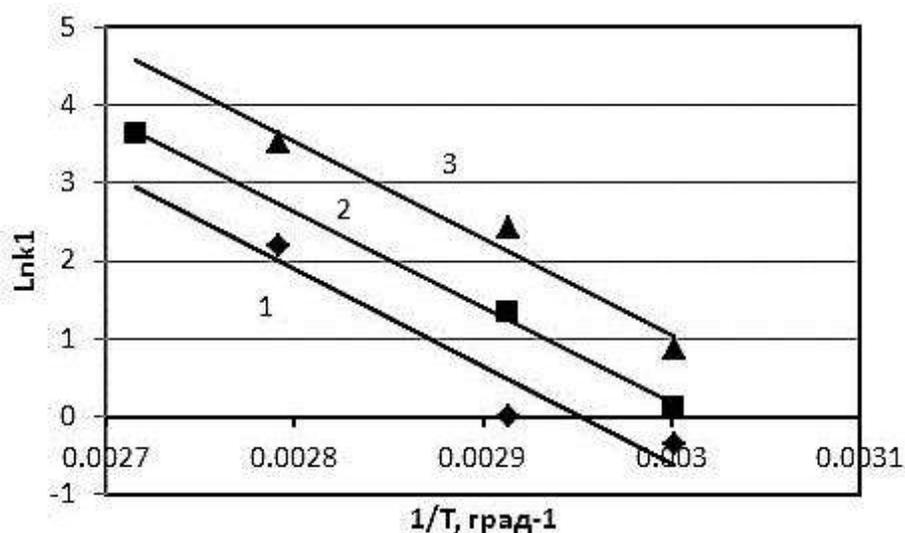


Рисунок 137 - Зависимость $\ln k_1$ от $1/T$ для продуктов распада протопектина в области выхода фракций 100 (1), 150 (2) и 200 мл (3).

Рассчитанные значения энергии активации первой и второй реакции распада протопектина в зависимости от объёма фракций (рис. 139) позволили установить, что энергия активации первой реакции в области выхода фракций от 100 до 200 мл практически постоянна и составляет $102,97 \pm 0,74$ Кдж/моль, после чего резко уменьшается, стабилизируясь в области 250-400 мл и принимая значение $11,02 \pm 1,43$ кДж/моль.

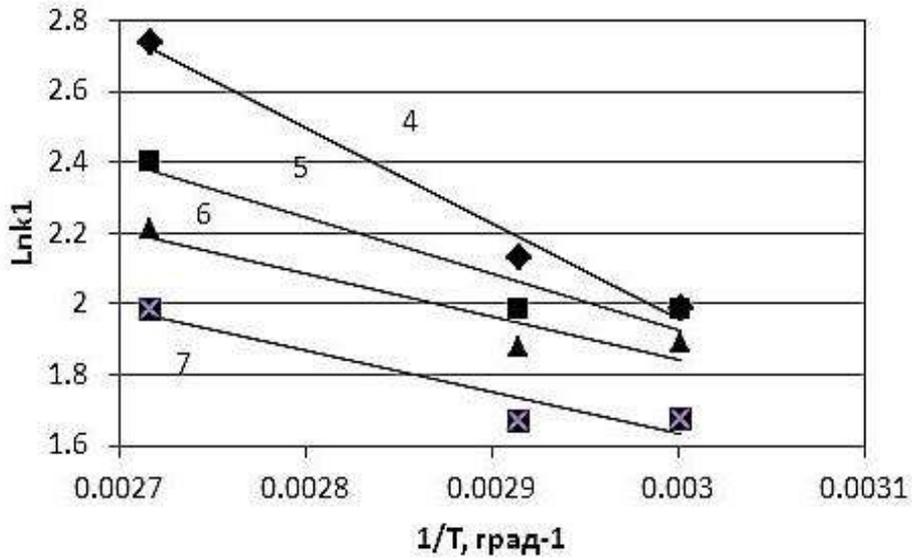


Рисунок 138 - Зависимость $\ln k_1$ от $1/T$ для продуктов распада протопектина в области выхода фракций 250 (4), 300 (5), 350 (6) и 400 мл (7).

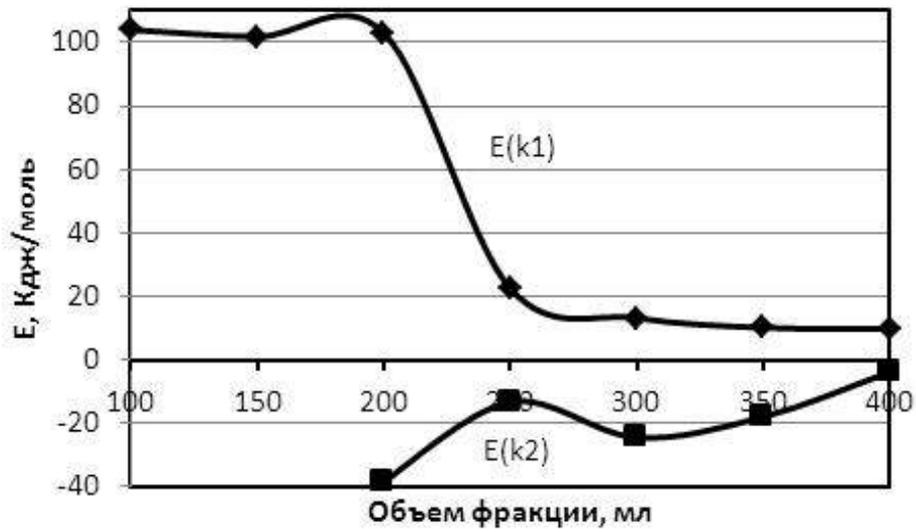


Рисунок 139 - Зависимость энергии активации процесса последовательного распада протопектина корзинки подсолнечника от объёма фракций. 1 - $E(k_1)$ и 2 - $E(k_2)$.

Численные значения констант k_2 и энергии активации второй реакции, имеют сильный разброс. Значение $E(k_2)$ второй реакции составляет - $14,95 \pm 6,31$ кДж/моль. Используя для расчёта энергии активации усредненные значения величины k_1 при различной температуре процесса гидролиз-

экстракции, установлено, что зависимость описывается уравнением $\ln k_1 = -8113,81/T + 25,701$ при коэффициенте корреляции $R^2=0,9480$ и величина энергии активации первой реакции составляет 67,46 Кдж/моль, что совпадает по величине с энергией активации распада ПП ($E_a = 66,97$ Кдж/моль(ГК)), рассчитанной по формуле (24).

Таким образом, распад протопектина в потоке гидролизующего раствора протекает как усреднённая химическая реакция разрушения ковалентной связи остатков компонентов ПП с растительной клеточной стенкой, включая связи со звеньями галактуроновой кислоты и ионные связи карбоксильных групп с ионами кальция. Этот процесс протекает в самом начале гидролиз-экстракции в динамике 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 микрогеля) 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 [345].

4.3. Кинетика распада протопектина

под воздействием высокой температуры и давления

Действие внешних параметров на кинетику химических реакций в жидком и твердом состоянии, в основном, обусловлено влиянием соседних молекул на изменение формы и размеров активированного комплекса, что на макроскопическом уровне приводит к зависимости константы скорости реакции (k) от давления и агрегатного состояния вещества [346]. В предыдущих главах на примере каталитического распада протопектина (ПП) различных источников было продемонстрировано резкое возрастание скорости реакции гидролиза при увеличении давления и температуры и, главное, одновремен-

ное улучшение качества целевого продукта, выражающееся в увеличении содержания остатков галактуроновой кислоты (ГК) в пектиновых макромолекулах и возрастание их молекулярной массы [287, 329, 330].

На рисунке 140 приводится кинетика выхода МГ для различных видов растительного сырья. Обращает на себя внимание тот факт, что при высокой температуре (120°C) и давлении 1,5 атм, экстремальная кинетика выхода МГ, столь характерная для процесса гидролиз-экстракции при атмосферном давлении и температуре 85°C (низкотемпературный процесс), практически исчезает, за исключением КП и выжимок тыквы. Для них закономерность выхода МГ остается аналогичной по форме низкотемпературному процессу, но снижается по величине выхода. Другая особенность высокотемпературного гидролиза ПП заключается в резком снижении продолжительности процесса, который завершается практически за 10 мин (три часа при низкотемпературном процессе), а с ростом давления и температуры происходит дальнейшее ускорение процесса [331].

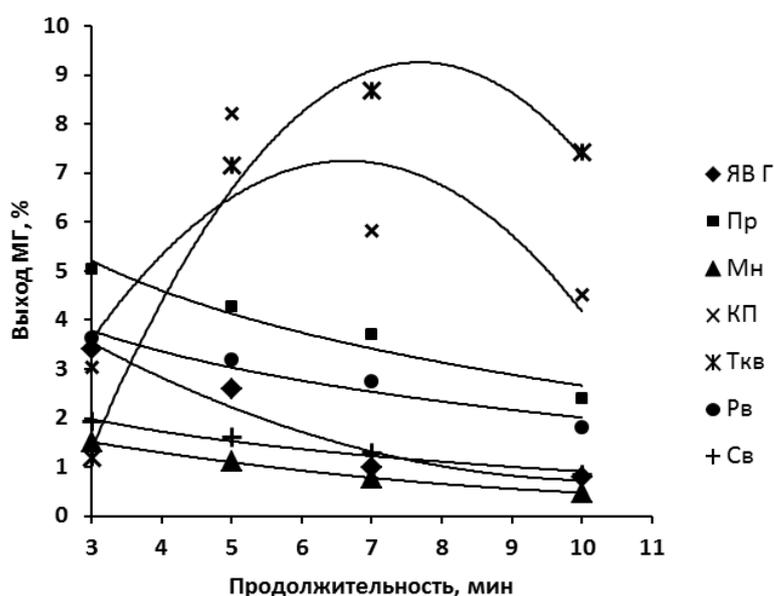


Рисунок 140 - Кинетика выхода МГ при $T=120^{\circ}\text{C}$ и $P=1,5$ атм. для различного сырья. Выход МГ рассчитан по отношению к исходной массе объекта исследования.

Важным является также то, что качество получаемых ПВ, судя по содержанию ГК в составе звеньев макромолекул ПВ, при выбранных условиях реакции для всех видов сырья получается достаточно высоким (рис. 141).

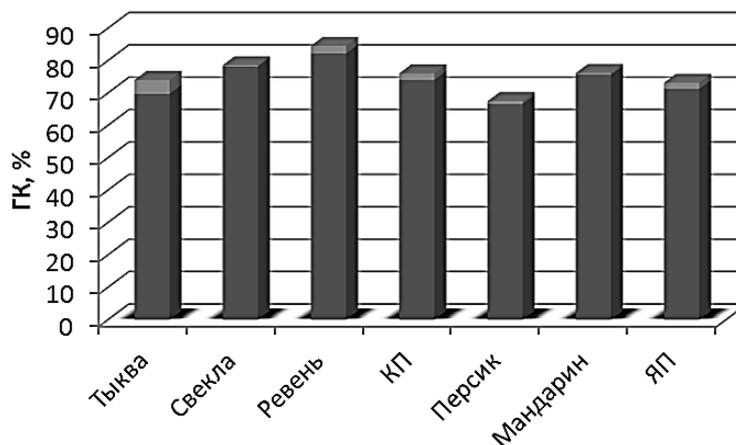


Рисунок 141 - Содержание остатков ГК в ПВ, полученных из различных видов растительного сырья при температуре 120°C и давлении 1,5 атм.

Отсутствие максимума на графике кинетики реакции получения МГ может быть связано не с изменением при высокой температуре и давлении механизма последовательной реакции, характерного для низкотемпературного процесса, а с ускорением реакции и смещением максимума в начальную область выхода МГ. Исходя из этого данные, представленные на рисунке 140, не являются свидетельством отсутствия максимума в кинетике выхода МГ, а, наоборот, подтверждают его наличие, в виде его правого крыла. Это означает, что константа скорости последовательного распада МГ на ПВ и ОС при высокой температуре и давлении резко возрастает, по сравнению со скоростью распада ПП на МГ. К тому же, малый выход МГ (в области 0-5%, без учета КП и тыквы) дает основание рассмотреть процесс распада ПП, не в виде последовательной реакции ПП-МГ-ПВ, а в виде параллельной реакции распада ПП до ПВ и ОС [331].

Действительно, как видно на рисунке 142, удельная скорость распада протопектина изученных растительных материалов на МГ ($k(\text{МГ})$) намного

меньше, чем соответствующий параметр распада ПП на ПВ ($k(\text{ПВ})$) и ОС ($k(\text{ОС})$). Среди изученных объектов наибольшее значение величины $k(\text{МГ})$ наблюдается для корзинки подсолнечника. Это естественно, поскольку из-за высокой концентрации ионов кальция в составе МГ КП, пектиновые цепи являются более сшитыми, по сравнению с другими объектами, и последующий распад МГ КП на соответствующие компоненты становится затруднительным.

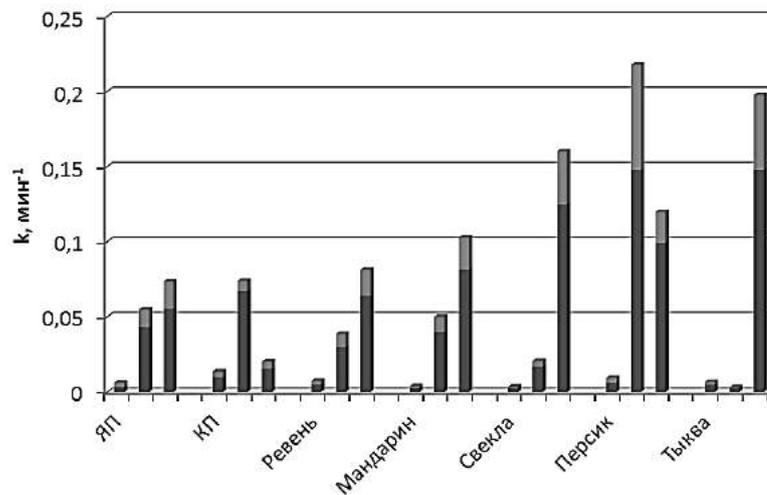


Рисунок 142 - Кинетика распада ПП на фракции МГ, ПВ и ОС для различных видов растительного сырья. (На рисунке последовательно приводится величина k и ошибка измерения Δk , соответствующая распаду ПП на МГ, ПВ и ОС).

На рисунке 142 также видно, что величина k при распаде ПП до ПВ ($k(\text{ПВ})$) не является одинаковой для различных видов растительного сырья. Наибольшее значение этого параметра достигается при распаде ПП персика и КП, далее по порядку уменьшения следуют яблочные выжимки, корка мандарина, ревень и свекла. Величина $k(\text{ПВ})$ для тыквы практически равна нулю.

Наконец, значительно отличаются между собой соответствующие объекты исследования по величине удельной скорости распада ПП на ОС ($k(\text{ОС})$). Наибольшее значение $k(\text{ОС})$ наблюдается для тыквы, далее, по убыванию величин, следуют свекла, персик, мандарин, ревень, яблочные выжимки и КП.

Сравнивая величины $k(\text{МГ})$, $k(\text{ПВ})$ и $k(\text{ОС})$ между собой, можно прийти к заключению, что в условиях высокотемпературного гидролиза различных видов растительного сырья наиболее оптимальное соотношение компонентов достигается для КП (максимум выхода ПВ при минимальном содержании МГ и ОС) и наихудшее – при распаде ПП тыквы (наибольшее количество ОС при практически полном отсутствии фракций МГ и ПВ).

Исходя из этого, кинетические параметры распада ПП КП при изменении давления и фиксированной температуры (120°C) можно проанализировать на основе кинетики последовательной реакции ПП-МГ-ПВ. В таблице 92 представлена зависимость констант k_1 и k_2 от давления [331].

Таблица 92

Зависимость констант последовательного распада ПП на МГ и ПВ

Р, атм	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
1,5	0,0534	0,4967
2,0	0,0417	0,5385
3,0	0,0295	0,5530

Зависимость скорости химической реакции от давления в жидком состоянии, к которому можно отнести набухшие в воде частицы КП, можно описать на основе теории Эванса-Поляни [348], в рамках модели свободного объема, как объёмно-активированного процесса. Согласно этому представлению, при образовании активированного комплекса, исходный объем молекулы V_0 изменяется на величину объема активации ΔV^\ddagger . Для реакции в жидком состоянии, в растворах [348]:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}, \quad (30)$$

где p - внешнее давление, R - универсальная газовая постоянная.

На основании данных таблицы нами рассчитаны значения $\ln k_1$ и его производных от давления (рис. 143), а также, используя уравнение (30), рассчитаны величины ΔV^\ddagger при различном давлении.

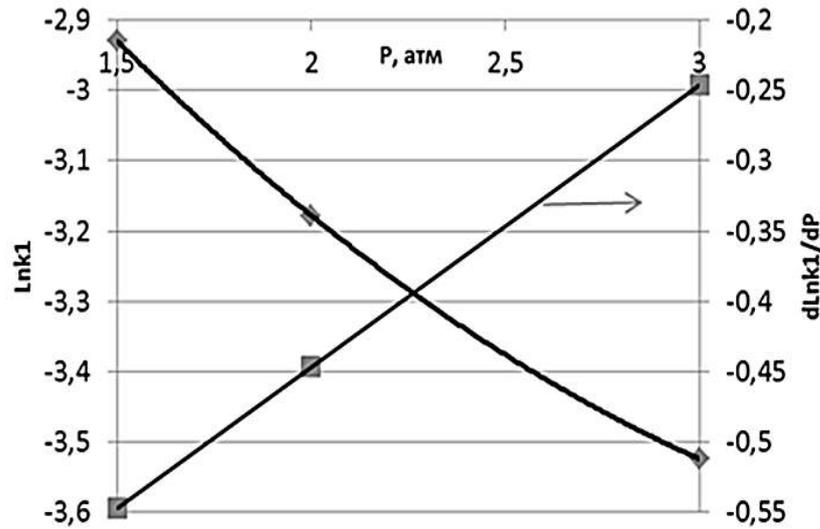


Рисунок 143 - Зависимость $\text{Ln}k_1$ и его первого производного от давления при $T=120^\circ\text{C}$.

На рисунке 143 видно, что изменение величины $\text{Ln}k_1$ от давления, вопреки предсказаниям теории Эванса-Поляни (уравнение (30)), не является линейным, а описывается уравнением второго порядка $y = 0.1002x^2 - 0.8475x - 1.8836$, при коэффициенте корреляции, равной единице. Нелинейность указанной зависимости обнаружена также для многочисленных мономолекулярных реакций в жидком и твёрдом состоянии, а величина самого эффекта зависит от природы растворителя, температуры и давления [349].

В данном случае важным является то, что зависимость $d\text{Ln}k_1/dP$ от давления является линейной и описывается уравнением $y = 0,2004x - 0,8475$ при коэффициенте корреляции равной единице (рис. 143). Это позволило рассчитать величину объёма активации (ΔV^\ddagger), равную -22,34, -19,40 и -13,51 $\text{см}^3/\text{г-сырья}$ при давлении 1,5, 2,0 и 3,0 атм, соответственно. Полученные значения являются высокими и, скорее всего, свидетельствуют о наличии достаточно большого активационного объёма при протекании реакции распада ПП в парах воды [331].

Таким образом, экспериментальные данные по распаду протопектина растительной клетки при высокой температуре и давлении свидетельствуют

о значительном ускорении процесса получения высококачественных пектиновых веществ по сравнению с традиционными методами и возможностью оптимизации процесса в сторону увеличения выхода целевого продукта для выбранного вида растительного сырья.

4.4. Математическое моделирование процесса получения пектиновых полисахаридов

В целом, гидролиз-экстракция является ключевой стадией, определяющей выход и качество пектина. В тоже время теоретические основы этого процесса в настоящее время изучены недостаточно. Отсутствует комплексная модель процесса, учитывающая как особенности растительного сырья, так и возможности управляемой экстракции. Для того чтобы оценить влияние различных факторов на отдельные стадии процесса гидролиз-экстракции и их совокупное действие в целом, необходимо выразить эти зависимости с помощью математических моделей, которые позволят рассчитать параметры процесса и найти оптимальные режимы его проведения.

Изучению процесса экстракции в системе твердое тело – жидкость в пищевой промышленности посвящены работы многих исследователей. Основным недостатком этих работ является то, что многие из них являются эмпирическими и экспериментальными, в них рассматриваются отдельно гидродинамические, тепловые и массообменные процессы и не учитывается внешнее воздействие. Поэтому необходимо решить комплексную задачу, позволяющую учесть все действующие факторы. В частности, эффективность гидролиз-экстракции зависит от температуры, давления, продолжительности процесса. На основе экспериментальных данных, приведенных в предыдущих главах, построена полнофакторная модель «ПЕКТИН» [350]. В качестве модели любого параметра гидролиза выбран полином вида:

$$y = \sum_{k=0}^5 \left(\sum_{m=0}^5 \left(\sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right) P^m \right) t^k, \quad (31)$$

где $t = \overline{0,5}$.

Для определения коэффициентов $\{\beta_{mn}^{(k)}\}$ применена, описанная ниже процедура.

1. На первом этапе представляем параметр y в виде:

$$y_{ij} = \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t^k, \quad (32)$$

где: $i = \overline{1,4}$ – номер варианта температуры, $T = (100, 120, 130, 140)$;

$j = \overline{1,3}$ – номер варианта давления, $P = (1,5; 2; 3)$;

$k = \overline{0,5}$ – индексы коэффициентов модели (1);

переменная t – продолжительность процесса гидролиза, принимает значения из заданного множества вариантов - $t \in (3,5,7,10)$.

Для каждой пары (i, j) методом наименьших квадратов найдены коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$, используя функционал точности:

$$J_{ij} = \sum_{q=1}^4 \left(y_{ij}^{(q)*} - \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t_q^k \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } a_{jk}^{(i)}, \quad (33)$$

где индекс q – номер варианта продолжительности гидролиза $q = \overline{1,4}$.

Коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$ определены из решения $i \cdot j = 12$ систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ), в результате чего получено следующее множество коэффициентов (таб. 93):

Таблица 93

Коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$, определённые решением СЛАУ

	P_1	P_1	P_1	Коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$		
T_1	y_{11}	y_{12}	y_{13}	$\{a_{1k}^{(1)}\}$	$\{a_{2k}^{(1)}\}$	$\{a_{3k}^{(1)}\}$
T_2	y_{21}	y_{22}	y_{23}	$\{a_{jk}^{(2)}\}$	$\{a_{jk}^{(2)}\}$	$\{a_{jk}^{(2)}\}$
T_3	y_{31}	y_{32}	y_{33}	$\{a_{1k}^{(3)}\}$	$\{a_{1k}^{(3)}\}$	$\{a_{1k}^{(3)}\}$
T_4	y_{41}	y_{42}	y_{43}	$\{a_{1k}^{(4)}\}$	$\{a_{1k}^{(4)}\}$	$\{a_{1k}^{(4)}\}$

Для каждой пары (i, j) СЛАУ (31) получены путём приравнивания частной производной функционала (33) по $a_{jk}^{(i)}$ нулю:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j0}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j0}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j1}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j1}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j2}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j2}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j5}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j5}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q^5 = 0 \end{array} \right. \quad (34)$$

$$\text{где } F_q = \left(y_{ij}^{(q)*} - \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t_q^k \right)^2.$$

Решая поочерёдно системы (34), найдено множество коэффициентов $\{a_{jk}^{(i)}\}$, общее число которых общее число которых составляет – 60.

2. Следующим шагом является процедура построения для каждого T_i зависимостей $a_k^{(i)} = a_k^{(i)}(P)$. Эта задача решена методом, аналогичным описанному в П.1. Для этого коэффициенты выражены зависимостью:

$$a_k^i = \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P^m. \quad (35)$$

Используя функционал точности:

$$J_{ik} = \sum_{j=1}^3 \left(a_{km}^{(i)*} - \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P_j^m \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } \alpha_{km}^{(i)}. \quad (36)$$

Обозначая выражение в скобках функционала точности как:

$$F_j = \left(a_{jk}^{(i)*} - \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P_j^m \right)^2, \quad (37)$$

Для каждой пары (i, k) , дифференцируя J_{ik} по переменным $\alpha_{km}^{(i)}$, и приравнявая эти частные производные к нулю, получены $i \cdot k = 20$ СЛАУ, из решения которых найдено множество коэффициентов соотношения (35) (табл. 94):

Коэффициенты $\alpha_{km}^i = \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T^n$, определённые решением СЛАУ

T_1	α_k^1	$\alpha_{k0}^{(1)}$	$\alpha_{k1}^{(1)}$	$\alpha_{k2}^{(1)}$	$\alpha_{k3}^{(1)}$	$\alpha_{k4}^{(1)}$	$\alpha_{k5}^{(1)}$
T_2	α_k^2	$\alpha_{k0}^{(2)}$	$\alpha_{k1}^{(2)}$	$\alpha_{k2}^{(2)}$	$\alpha_{k3}^{(2)}$	$\alpha_{k4}^{(2)}$	$\alpha_{k5}^{(2)}$
T_3	α_k^3	$\alpha_{k0}^{(3)}$	$\alpha_{k1}^{(3)}$	$\alpha_{k2}^{(3)}$	$\alpha_{k3}^{(3)}$	$\alpha_{k4}^{(3)}$	$\alpha_{k5}^{(3)}$
T_4	α_k^4	$\alpha_{k0}^{(4)}$	$\alpha_{k1}^{(4)}$	$\alpha_{k2}^{(4)}$	$\alpha_{k3}^{(4)}$	$\alpha_{k4}^{(4)}$	$\alpha_{k5}^{(4)}$

СЛАУ для нахождения множества коэффициентов $\{\alpha_{km}^{(i)}\}$ имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k0}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k0}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j = 0 \\ \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k1}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k1}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j = 0 \\ \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k2}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k2}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial \alpha_{j5}^{(i)}} \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k5}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k5}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j^5 = 0 \end{array} \right. \quad (38)$$

Общее число коэффициентов $\alpha_{km}^{(i)}$ составляет – 100.

3. Следующим шагом является процедура построения для каждого $\alpha_{km}^{(i)}$ зависимостей $\alpha_{km}^{(i)} = \alpha_{km}^{(i)}(T)$. Эта задача решена методом, аналогичным описанным в П.1 и П.2. Для этого коэффициенты выражены зависимостью:

$$\alpha_{km}^i = \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T^n. \quad (39)$$

Вводя функционал точности:

$$J_{km} = \sum_{i=1}^4 \left(\alpha_{km}^{(i)*} - \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } \beta_{mn}^{(k)}. \quad (40)$$

Обозначая выражение в скобках функционала точности как

$$F_i = \left(\alpha_{km}^{(i)*} - \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right)^2, \quad (41)$$

Для каждой пары (k, m) , дифференцируя J_{km} по переменным $\beta_{mn}^{(k)}$, и приравнявая эти частные производные к нулю, получены $m \cdot k = 25$ СЛАУ, решением которых найдено множество коэффициентов соотношения (39) (табл. 95):

Таблица 95

Коэффициенты $\alpha_k^i = \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P^m$, определённые решением СЛАУ

α_{k0}	$\beta_{00}^{(k)}$	$\beta_{01}^{(k)}$	$\beta_{02}^{(k)}$	$\beta_{03}^{(k)}$	$\beta_{04}^{(k)}$	$\beta_{05}^{(k)}$
α_{k1}	$\beta_{10}^{(k)}$	$\beta_{11}^{(k)}$	$\beta_{12}^{(k)}$	$\beta_{13}^{(k)}$	$\beta_{14}^{(k)}$	$\beta_{15}^{(k)}$
α_{k2}	$\beta_{20}^{(k)}$	$\beta_{21}^{(k)}$	$\beta_{22}^{(k)}$	$\beta_{23}^{(k)}$	$\beta_{24}^{(k)}$	$\beta_{25}^{(k)}$
α_{k3}	$\beta_{30}^{(k)}$	$\beta_{31}^{(k)}$	$\beta_{32}^{(k)}$	$\beta_{33}^{(k)}$	$\beta_{34}^{(k)}$	$\beta_{35}^{(k)}$
α_{k4}	$\beta_{40}^{(k)}$	$\beta_{41}^{(k)}$	$\beta_{42}^{(k)}$	$\beta_{43}^{(k)}$	$\beta_{44}^{(k)}$	$\beta_{45}^{(k)}$
α_{k5}	$\beta_{50}^{(k)}$	$\beta_{51}^{(k)}$	$\beta_{52}^{(k)}$	$\beta_{53}^{(k)}$	$\beta_{54}^{(k)}$	$\beta_{55}^{(k)}$

СЛАУ, для нахождения множества коэффициентов $\beta_{mn}^{(k)}$ имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m0}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m0}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m1}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m1}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m2}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m2}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m5}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m5}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i^5 = 0 \end{array} \right. \quad (42)$$

Общее число коэффициентов $\beta_{mn}^{(k)}$ составляет – 125.

$$y = \sum_{k=0}^5 \left(\sum_{m=0}^5 \left(\sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right) P^m \right) t^k,$$

где $m = \overline{0,5}$.

В результате проведенных исследований разработано программное обеспечение РЕКТИ.NE., позволяющее прогнозировать выход и качество пектина.

На рисунках 144-147, в качестве примера работы программы, представлено сравнение экспериментальных значений выхода пектина с теоретическими, полученными в результате работы модели.

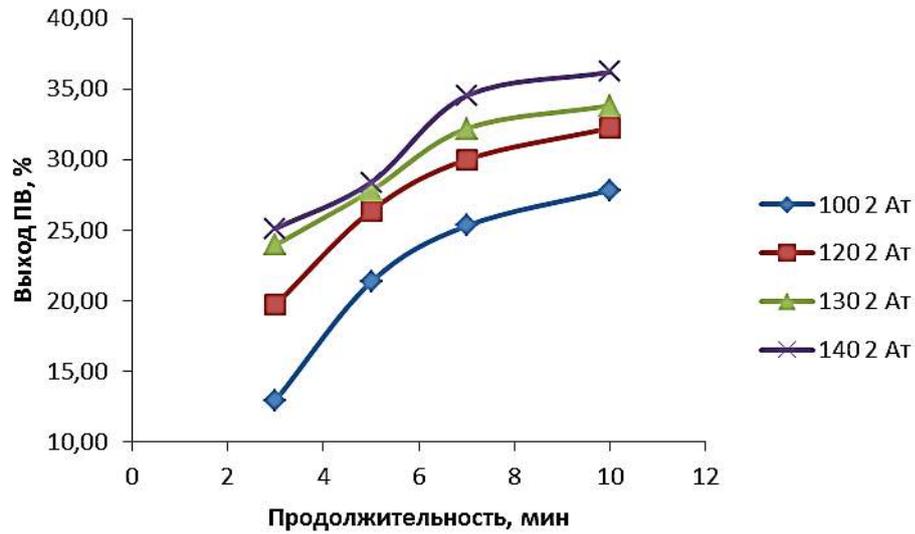


Рисунок 144 - Выход пектина в зависимости от температуры и продолжительности процесса быстрой экстракции (экспериментальные данные).

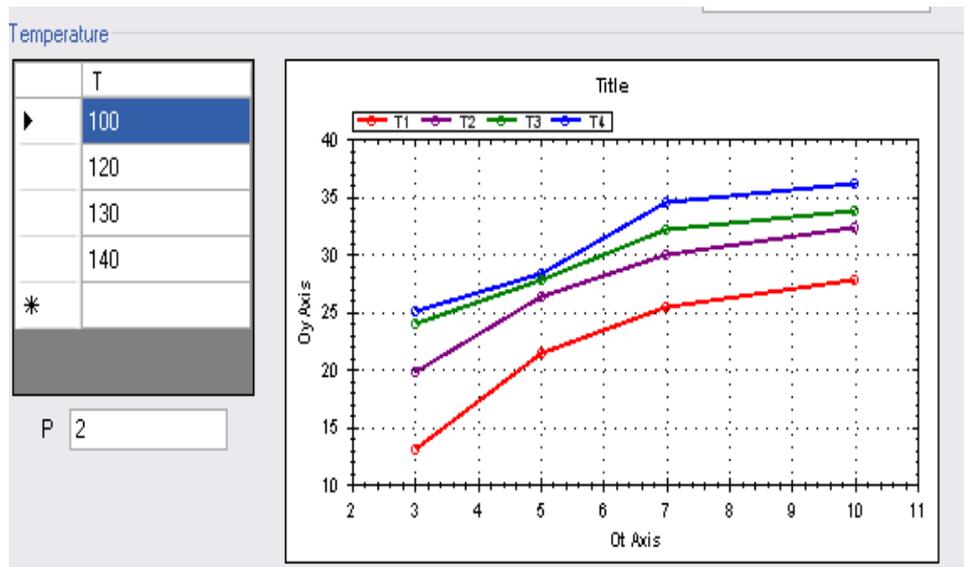


Рисунок 145 - Выход пектина в зависимости от температуры и продолжительности процесса быстрой экстракции (теоретические данные).

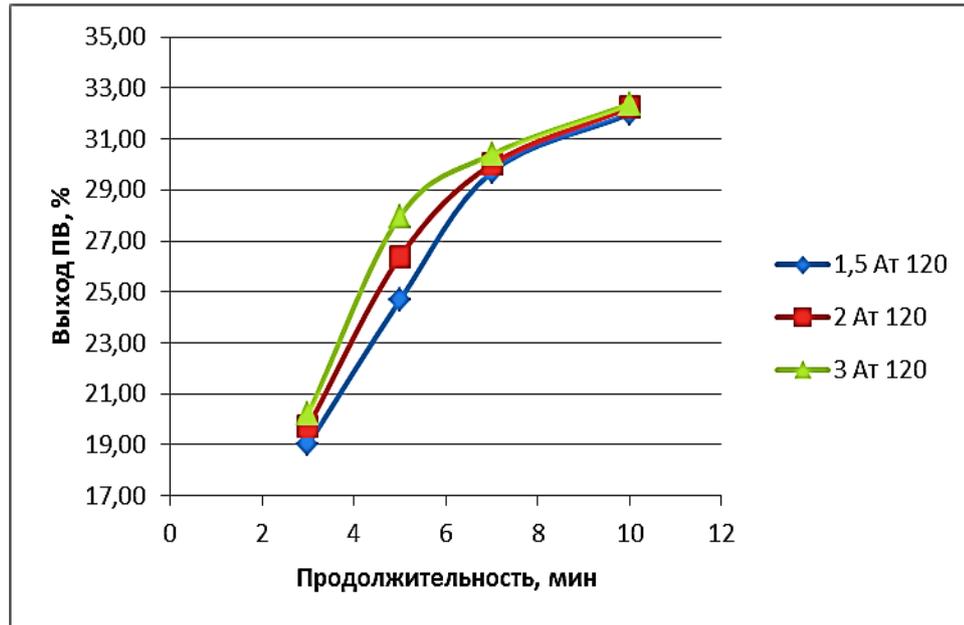


Рисунок 146 - Выход пектина в зависимости от давления и продолжительности процесса быстрой экстракции (экспериментальные данные).

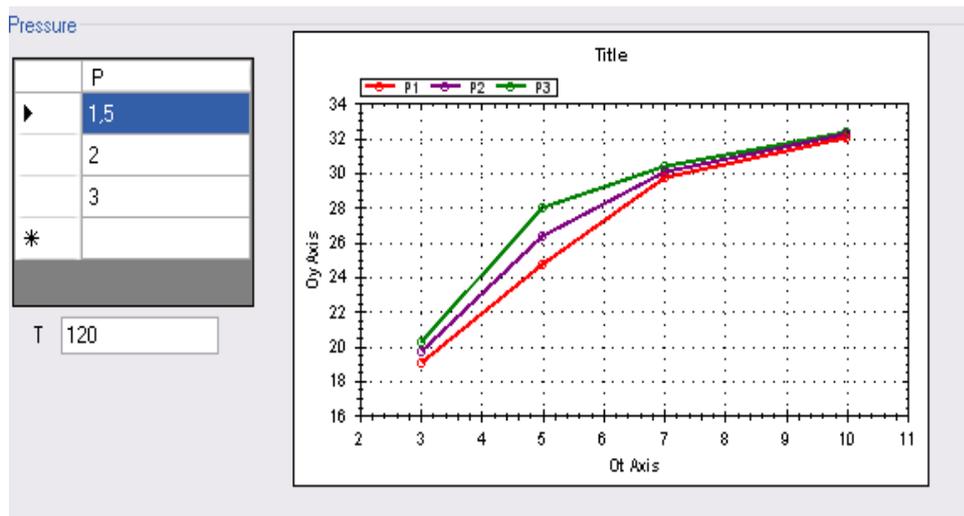


Рисунок 147 - Выход пектина в зависимости от давления и продолжительности процесса быстрой экстракции (теоретические данные).

Таким образом, моделирование гидролиз-экстракции позволяет на стадии проектирования изучить процесс распада протопектина, выявить оптимальные технологические условия и направить процесс получения пектина в сторону увеличения выхода и оптимизации качества.

Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

На данном этапе работы была исследована возможность практического применения продуктов распада протопектина растительного сырья: микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов, полученных при помощи разработанных методов.

5.1. Алкопротекторное действие олигосахаридов

Острая алкогольная интоксикация является причиной ряда медицинских и социальных проблем. Согласно экспертным оценкам, ежегодно только на территории Российской Федерации, алкоголь является прямой или косвенной причиной полумиллиона смертей [351]. Одним из путей профилактики последствий и уменьшения проявлений алкогольной интоксикации, является использование функциональных пищевых добавок, способных снизить содержание экзогенного этанола, замедляя эвакуацию содержимого желудка или увеличивая эффективность первичного метаболизма спирта в желудочно-кишечном тракте [352, 353]. В связи с этим, целью исследования было изучение алкопротекторного действия олигосахаридов (ОС), под которым подразумевается способность вещества, вводимого в состав алкогольного напитка, устранять или ослаблять токсическое действие этилового спирта.

Олигосахариды представляют собой смесь остатков звеньев галактуроновой кислоты и нейтральных сахаров: рамнозы, арабинозы, глюкозы, маннозы, галактозы. ОС обладают выраженной биологической активностью и комплексом функциональных свойств. Исследованию структуры, свойств и разработке методов получения олигосахаридов посвящены работы ряда авторов. Установлено, что благодаря небольшому размеру молекул ОС, их способности образовывать комплексы, в том числе и с экзогенными альдегидами, кетонами и другими компонентами сивушных масел, и выводить их из

организма через почки, олигосахариды являются перспективной добавкой, способной уменьшить проявления острой алкогольной интоксикации [354-361].

Олигосахариды остаются в больших количествах после получения пектина, но они загрязнены примесями жировосковых и смолистых веществ, что ухудшает их качество и делает невозможным их применение в качестве функциональной добавки. Данную проблему позволил решить метод предварительной обработки смесью гексана и этанола, обеспечивающий не только высокий выход и оптимальные параметры целевых продуктов, но и увеличивающий чистоту фракции олигосахаридов. Методика обработки растительного сырья в аппарате Сокслета описана в Главе 2. Содержание олигосахаридов и жировосковых веществ в растительном сырье, на примере выжимок яблок сорта Первенец Самарканда, представлено на рисунке 148. Данный сырьевой источник был выбран для исследования, учитывая то, что ЯВ являются традиционным сырьем для производства коммерческих высокоэтерифицированных пектинов, предназначенных для нужд пищевой промышленности.

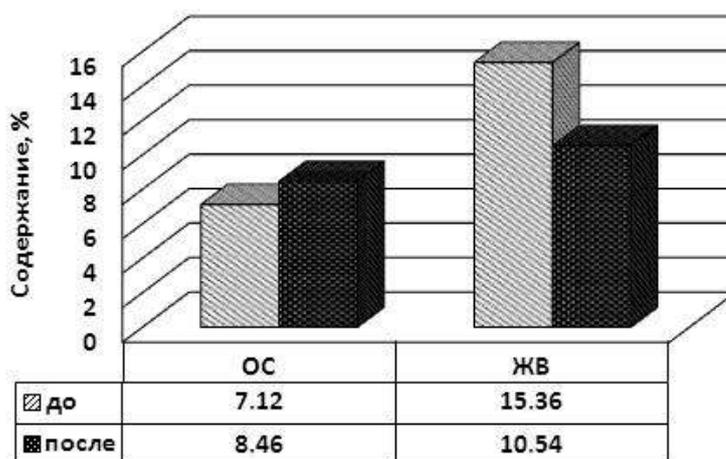


Рисунок 148 - Содержание олигосахаридов и жировосковых веществ в яблочных выжимках до и после обработки.

Предварительная обработка смесью гексана и спирта позволяет увеличить содержание чистых олигосахаридов и снизить уровень примеси жиро-

восковых веществ (рис. 148), что позволяет перевести ОС в порошкообразное состояние и использовать для дальнейших экспериментов.

Для работы использовался раствор ОС с концентрацией 12,65 мг/мл, который вносили в этиловый спирт в необходимой концентрации, после чего спирт доводили водой до концентрации 30% об. Исследованные концентрации в соотношении ОС: этанол : вода: 10:30:60 (Раствор 1), 40:30:30 (Раствор 2), 60:30:10 (Раствор 3).

Методика исследования базировалась на основе положений и представлений, разработанных и сформулированных в НИИ наркологии Министерства здравоохранения Российской Федерации [362, 363]. При проведении эксперимента *in vivo* мышей разбили на 4 группы, по 6 белых мышей, по 18-26 г весом каждая:

- 1-я группа, принимавшая 30% этанол без добавок в дозе 7мл/кг (контроль),
- 2-я – принимавшая Раствор 1 (концентрация ОС 10%),
- 3-я группа – принимавшая Раствор 2 (концентрация ОС 40%),
- 4-я группа – принимавшая Раствор 3 (концентрация ОС 60%).

Животных содержали на обычном пищевом рационе, установленном в лаборатории фармакологии (для мышей весом 18-26 г), где они имели свободный доступ к воде. Указанные растворы использовали для введения подопытным животным в количестве 0,6 мл на каждую мышшь. Контрольным животным вместо растворов олигосахаридов вводили эквивалентное количество 30% этанола.

Влияние олигосахаридов на латентный период и продолжительность вызываемого этанолом наркотического сна. Мышам с массой тела 18-26 г вводили внутривенно смесь олигосахаридов и этанола в указанных соотношениях. Мышам контрольной группы вводили равный объем смеси этанола и воды. Регистрировали латентный период наркотического сна (время от момента введения этанола до принятия животным бокового поло-

жения, с) и продолжительность наркотического сна (время пребывания в боковом положении, мин).

Все цифровые данные, полученные в результате экспериментальных исследований, подвергнуты вариационно-статистической обработке в соответствии с требованиями, предъявляемыми к анализу фармакологического эксперимента с использованием критериев Стьюдента [305, 306]. Для каждого ряда результатов подсчитывали среднюю ошибку. При сравнении двух или нескольких средних рассчитывали среднюю групповую ошибку. Результаты представлены в виде $M \pm m$ (n), где M – среднее арифметическое значение, m – средняя ошибка среднего арифметического, n – число наблюдений. Различия между средними значениями признавались достоверными, если p оказывалось меньше или было равно 0,05.

Как видно из таблицы 96, 10%-ная добавка ОС к этанолу приводит к увеличению латентного периода наркотического сна с 89 до 220 секунд. С увеличением концентрации ОС в растворе этанола, латентный период увеличивается до 885 и 1635 секунд для 40%-ного и 60%-ного растворов олигосахаридов соответственно. В то же время, продолжительность наркотического сна сокращается с 54 минут до 47, 35 и 29 минут для растворов ОС с концентрацией 10, 40 и 60% соответственно.

Таблица 96

Влияние добавки олигосахаридов на латентный период и продолжительность вызываемого этанолом наркотического сна у мышей

Группы животных (n - количество мышей в группе)	Латентный период наркотического сна, с	Продолжительность наркотического сна, мин
Контроль (раствор этанола) (n 6)	89±15	54±17
Раствор 1 (ОС 10%) (n 6)	220±26*	47±18*
Раствор 2 (ОС 40%) (n 6)	885±24*	35±15*
Раствор 3 (ОС 60%) (n 6)	1635±20*	29±16*

Примечание: * - $p < 0.05$ в сравнении с контролем

Проведённые исследования показали, что добавка олигосахаридов к этанолу дозозависимо увеличивает латентный период вызываемого этанолом наркотического сна и уменьшает продолжительность наркотического сна у мышей.

Влияние олигосахаридов на динамику наркотического действия этилового спирта. Исследуемые растворы вводили подопытным животным по указанной выше методике. Состояние животных оценивали в баллах по специальной верифицированной шкале каждый час на протяжении 10 часов с момента введения. Интегральную тяжесть алкогольной интоксикации оценивали по сумме баллов за весь период наблюдения (табл. 97) [363].

Таблица 97

Влияние добавки олигосахаридов на динамику наркотического действия этанола и тяжесть алкогольной интоксикации

Время после введения этанола, часы	Контроль (р-р этанола) (n 6)	Раствор 1 (ОС 10%) (n 6)	Раствор 2 (ОС 40%) (n 6)	Раствор 3 (ОС 60%) (n 6)
1	4,6±0,5	4,4±0,4	4,2±0,6	4,0±0,5
2	4,3±0,5	4,1±0,5	3,9±0,5	3,6±0,4
3	4,2±0,4	4,0±0,4	3,5±0,4*	3,2±0,4
4	4,1±0,4	3,9±0,2*	3,1±0,3*	2,3±0,3*
5	4,0±0,3	3,5±0,3*	2,8±0,3*	1,9±0,2*
6	3,8±0,2	2,9±0,3*	2,2±0,2*	1,5±0,3*
7	3,6±0,3	2,2±0,2*	1,5±0,3*	1,0±0,3*
8	3,3±0,2	1,9±0,3*	1,2±0,4*	0,7±0,2*
9	3,0±0,5	1,4±0,7	0,8±0,5*	0,5±0,6
10	2,8±0,4	0,9±0,6	0,4±0,5*	0,2±0,7
сумма баллов	37,7±2,4	29,2±2,6*	23,6±2,5*	18,9±2,6*

Примечание: * - $p < 0,05$ в сравнении с контролем

Как видно из представленной таблицы 97, 10%-ная добавка олигосахаридов практически вдвое ускоряет выход мышей из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть алкогольной интоксикации с 37.7 до 29.2 баллов. Увеличение концентрации ОС закономерно увеличивает динамику выхода животных из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть интоксикации.

Проведённые исследования показали, что олигосахариды обладают выраженной способностью дозозависимо ослаблять острое токсическое (наркотическое) действие этилового спирта у мышей.

5.2 Металлосвязывающая активность пектиновых полисахаридов

Пектиновые полисахариды, полученные из различных сырьевых источников, объединены общим свойством: находясь в желудочно-кишечном тракте они не подвергаются гидролизу амилазами слюнных и панкреатических желёз и не абсорбируются из кишечника в кровь, однако, в толстой кишке подвергаются деградации под действием ферментов бактериальной микрофлоры [364]. Пектиновые полисахариды способны поглощать большое количество воды и в присутствии двухвалентных ионов образовывать прочные гели. Данный механизм лежит в основе способности пектина связывать и удерживать ионы металлов и другие ионизированные молекулы, что делает возможным их использование в качестве натуральных энтеросорбентов [302, 365, 366]. В связи с вышеизложенным, задачей настоящего исследования явилось изучение металлосвязывающих способностей пектиновых полисахаридов, полученных по разработанным технологиям, в сравнении с фармакопейными препаратами-энтеросорбентами.

В работе использовались водонабухающие (микрогель) и водорастворимые (пектиновые вещества) пектиновые полисахариды, полученные мето-

дом гидролиз-экстракции в динамическом режиме из яблочных выжимок (ЯВ), необработанных (КП) и обработанных корзинок подсолнечника (КП обр.) и персиковых выжимок (Пр). Некоторые физико-химические параметры используемых веществ представлены в таблице 98.

Сухой порошок пектиновых полисахаридов помещали в инкубационную ёмкость и добавляли раствор сорбата, перемешивали в течение определённого временного промежутка при температуре 23-25°C и pH 5,6. Данные параметры процесса были подобраны с учетом экспериментальных и литературных данных [367-371].

Таблица 98

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов

образец	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
ПВ-КП	62,0	9,00	6,48	41,86	1,25	35,94	10,2
ПВ-КП (обр.)	75,0	7,56	7,56	50,00	0,25	46,96	3,4
ПВ-ЯВ	49,8	4,50	11,34	71,59	0,25	56,72	5,7
ПВ-Пр	65,3	0,72	13,50	94,94	0,25	58,91	12,3
МГ-КП	66,6	11,34	3,96	25,88	4,25	21,23	10,8
МГ-КП (обр.)	78,6	7,74	6,84	46,91	2,50	47,16	3,9
МГ-ЯВ	60,0	9,00	7,20	44,40	3,00	38,96	7,4
МГ-Пр	72,0	8,64	9,36	52,00	1,00	43,52	9,8

Количество связавшегося металла вычисляли по формуле:

$$q = V(C_i - C_f) / M,$$

где q – количество связавшихся с полисахаридом ионов металла (ммоль/г сухой массы полисахарида), V – объем раствора в инкубационной емкости (л), C_i – начальная концентрация металла в растворе (ммоль/л), C_f – конечная (равновесная) концентрация металла в растворе, M – масса полисахарида (г).

Для определения концентрации ионов меди и свинца в растворе применяли титриметрический (комплексометрический) метод [300]. При изучении скорости протекания сорбционных процессов, продолжительность контакта сорбентов и сорбата варьировали от 1 мин. до 120 минут. Кинетические кривые сорбции меди и свинца пектиновыми полисахаридами представлены на рисунках 149-150.

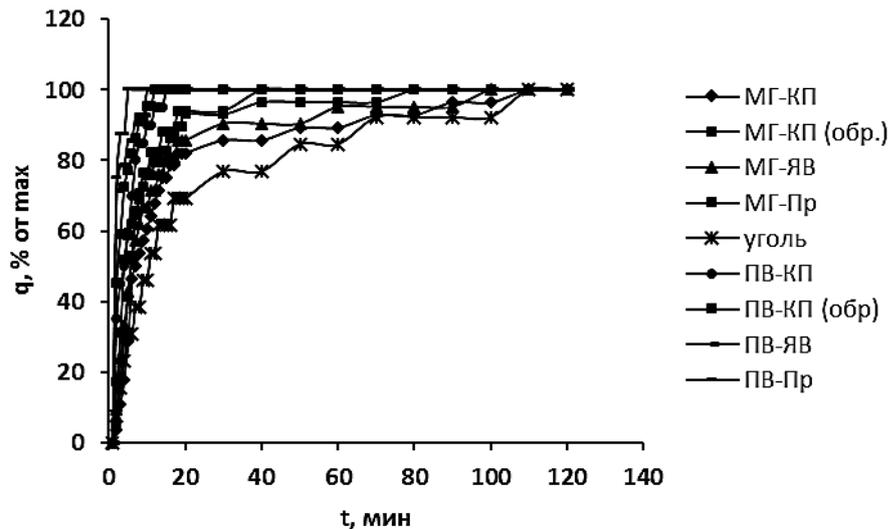


Рисунок 149 - Кинетика связывания меди пектиновыми полисахаридами и активированным углем.

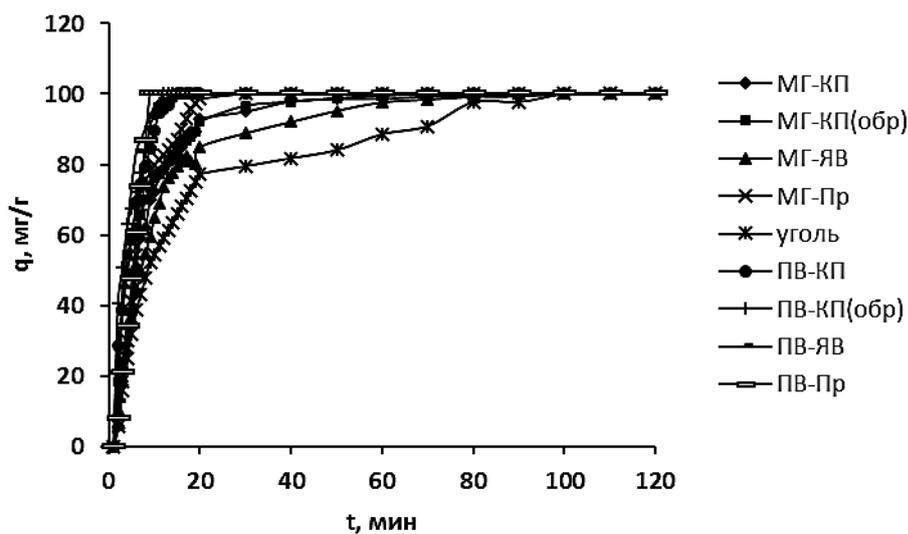


Рисунок 150 - Кинетика связывания ионов свинца пектиновыми полисахаридами и активированным углем.

Как видно, скорость связывания меди и свинца микрогелем несколько ниже, чем пектиновыми веществами, которые связали 100% от максимально возможного количества металла в течение 5-15 минут, в зависимости от природы сырьевого источника. Микрогель персиковых выжимок связал максимально возможное количество ионов металлов через 40 мин. Наибольшая длительность связывания наблюдалась для МГ необработанных корзинок подсолнечника и активированного угля (110 мин.).

Изучение зависимости величины сорбционной ёмкости от равновесной концентрации CuSO_4 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ проводили при инкубационном периоде 120 мин. В пробирку, содержащую 50 мг пектиновых полисахаридов, добавляли сорбат при постоянном перемешивании. Концентрацию CuSO_4 варьировали от 339 до 5084 мг/л, концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – от 1725 до 31257 мг/л. Все исследованные образцы пектиновых полисахаридов проявляли наибольшую медьсвязывающую активность в диапазоне концентраций Cu от 1500 мг/л (рис. 151) и свинецсвязывающую – от 5000 мг/л (рис. 152).

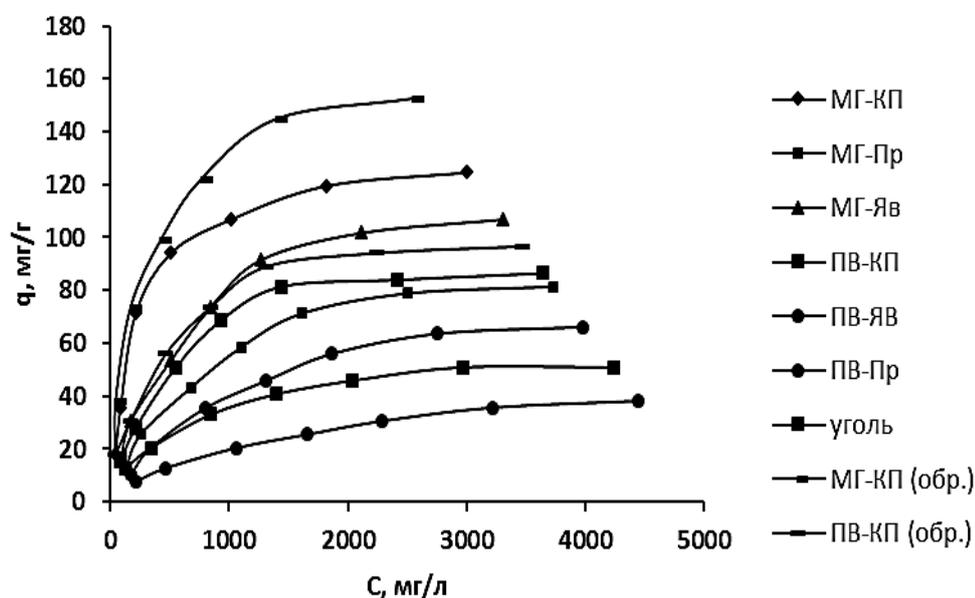


Рисунок 151 - Изотермы сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами и препаратом сравнения.

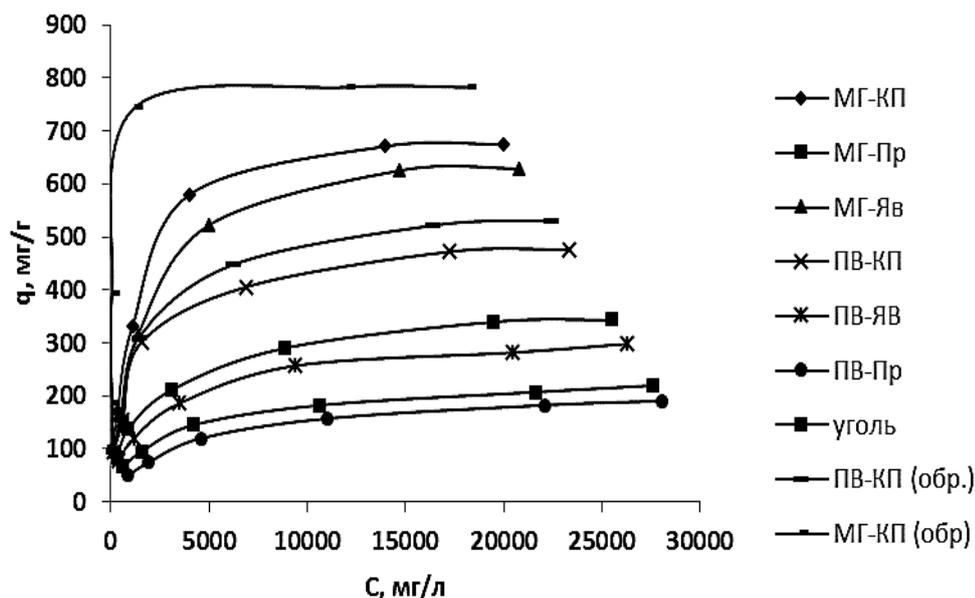


Рисунок 152 - Изотермы сорбции ионов свинца пектиновыми полисахаридами и препаратом сравнения.

Образцы МГ, за исключением микрогеля, полученного из персиковых выжимок, обладали большей сорбционной ёмкостью по сравнению с пектиновыми веществами. При этом активированный уголь сорбировал ионы меди и свинца значительно хуже пектиновых полисахаридов, за исключением ПВ персика. Данный факт объясняется высоким значением степени этерификации пектиновых веществ персиковых выжимок и, соответственно, низким содержанием свободных карбоксильных групп (табл. 98). Действительно, сорбционная способность пектиновых полисахаридов находится в непосредственной зависимости от содержания Кс и СЭ. Но, наибольшая сорбционная ёмкость наблюдается у микрогеля, полученного из предварительно обработанных корзинок подсолнечника, несмотря на то, что МГ, полученный из того же сырья, но без предварительной обработки, обладает большим содержанием свободных карбоксильных групп. То же самое наблюдается для пектиновых веществ корзинки подсолнечника. Данное явление находит объяснение, если учесть количество ионов Ca^{2+} в исследованных образцах (табл. 98).

В МГ, полученном из необработанных корзинок подсолнечника, содержание кальция составляет 4,25%, а в микрогеле, полученном из предварительно обработанных КП – 2,5%. В ПВ данная величина практически в пять раз выше у образцов, полученных из необработанного сырья. При контакте МГ и ПВ подсолнечника с сорбатом, скорее всего, имеет место факт конкурентного взаимодействия ионов кальция и меди за активные центры, что затрудняет процесс сорбции.

Полученные в ходе экспериментов изотермы сорбции ионов меди микрогелем и пектиновыми веществами, а также активированным углем, обрабатывали при помощи уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха [303]. При помощи уравнения Лэнгмюра определили коэффициент q_{\max} , отражающий количество сорбционных центров в молекуле сорбента, активно взаимодействующих с сорбатом, и коэффициент b , указывающий на степень аффинитета между сорбентом и сорбатом. Уравнение Фрейндлиха позволило оценить прочность связывания и интенсивность химических связей между сорбентом и сорбатом. Для оценки релевантности использования уравнений был рассчитан коэффициент аппроксимации (R^2). На рисунках 153-156 приведены графики линеаризации полученных данных с указанием уравнений и значений R^2 .

В таблицах 99 и 100 приведены результаты расчета констант Лэнгмюра и Фрейндлиха, характеризующие взаимодействие изучаемых пектиновых полисахаридов с ионами меди (табл. 99) и свинца (табл. 100). Из представленных результатов видно, что процесс сорбции ионов меди протекает в соответствии с моделью Лэнгмюра. Наибольшее значение максимальной сорбционной ёмкости (q_{\max}) характерно для образцов микрогеля, полученных из корзинок подсолнечника до- и после обработки. Вне зависимости от способа получения, для данных образцов характерны высокие показатели прочности образовавшихся связей (K_F) и интенсивности сорбционных процессов (n).

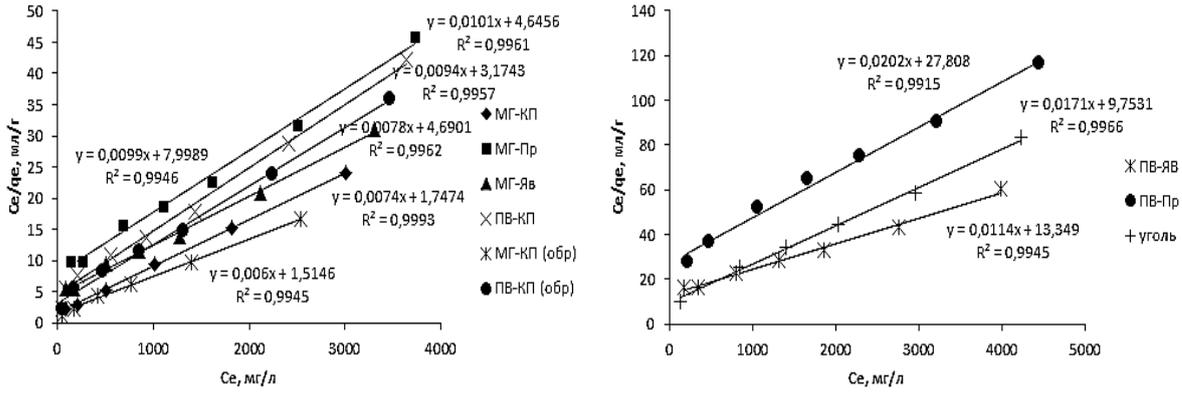


Рисунок 153 - Линеаризация изотерм сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами при помощи уравнения Лэнгмюра.

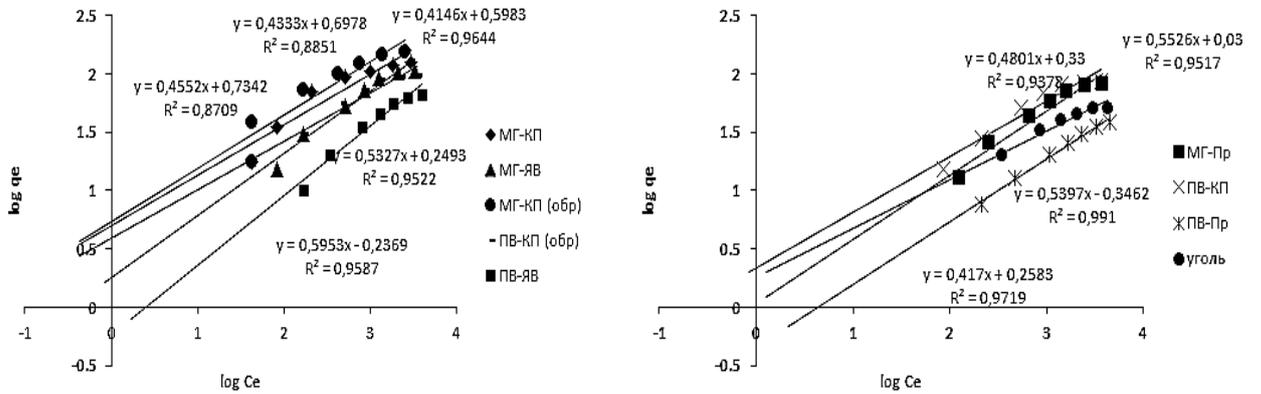


Рисунок 154 - Линеаризация изотерм сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами при помощи уравнения Фрейндлиха.

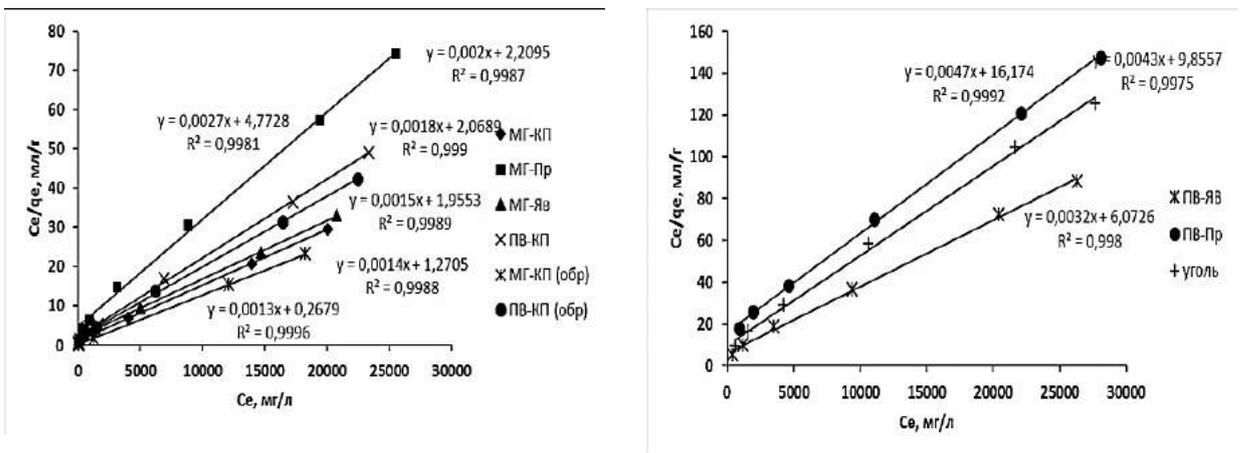


Рисунок 155 - Линеаризация изотерм сорбции ионов свинца пектиновыми полисахаридами при помощи уравнения Лэнгмюра.

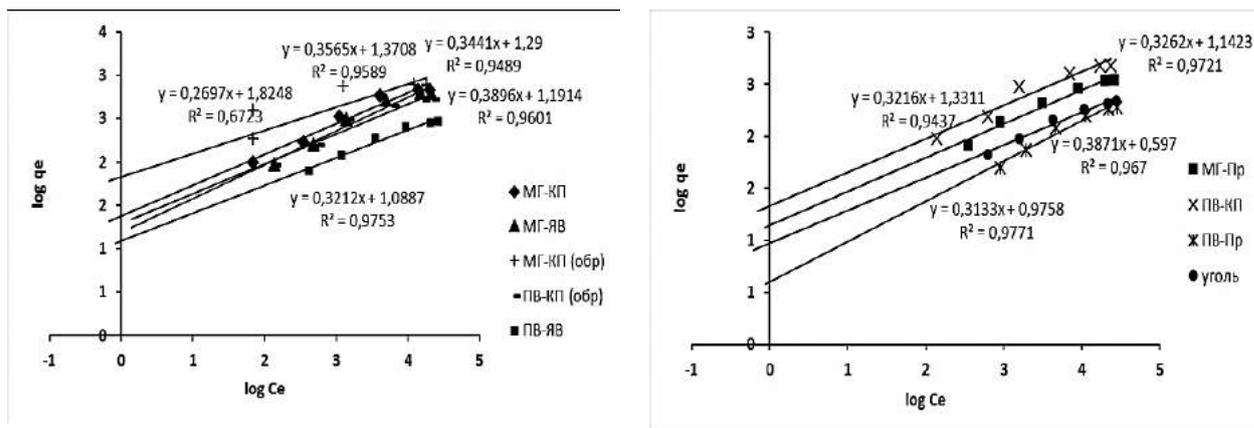


Рисунок 156 - Линеаризация изотерм сорбции ионов свинца пектиновыми полисахаридами при помощи уравнения Фрейндлиха.

Таблица 99

Коэффициенты связывания ионов меди пектиновыми полисахаридами

образец	Уравнение Лэнгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	b	q_{\max} , МГ/Г	R^2	K_F	n	R^2
МГ-КП	0,004	133,33	0,9993	5,01	2,29	0,8851
МГ-КП (обр.)	0,004	166,66	0,9945	5,13	2,17	0,8709
МГ-ЯВ	0,002	105,26	0,9962	1,74	1,82	0,9522
МГ-Пр	0,001	104,17	0,9946	1,26	2,03	0,9517
ПВ-КП	0,002	100,00	0,9961	2,04	2,13	0,9378
ПВ-КП (обр.)	0,003	106,67	0,9957	3,98	2,47	0,9644
ПВ-ЯВ	0,001	89,28	0,9945	0,63	1,71	0,9587
ПВ-Пр	0,001	50,00	0,9915	0,45	1,85	0,9910
уголь	0,002	57,69	0,9966	1,82	2,36	0,9719

Образцы микрогеля яблочных и персиковых выжимок, а также пектиновых веществ корзинки подсолнечника имеют близкие значения максимальной сорбционной ёмкости по отношению к ионам меди, но различаются

по коэффициентам прочности и интенсивности. При этом ПВ, полученные из обработанных КП, образуют достаточно прочные связи с ионами меди.

Таблица 100

Коэффициенты связывания ионов свинца пектиновыми полисахаридами

образец	Уравнение Лэнгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	b	q _{max} , мг/г	R ²	KF	n	R ²
МГ-КП	0,2074	688,81	0,9988	10	3,09	0,9589
МГ-КП (обр.)	0,2490	803,32	0,999	12,59	3,64	0,823
МГ-ЯВ	0,0255	653,707	0,9989	10	2,704	0,9601
МГ-Пр	0,014	359,12	0,998	7,94	3,02	0,972
ПВ-КП	0,0205	487,67	0,998	10	1,68	0,943
ПВ-КП (обр.)	0,0262	545,181	0,999	10	3	0,9489
ПВ-ЯВ	0,0064	312,01	0,998	3,16	3,1	0,975
ПВ-Пр	0,0005	210,09	0,999	3,16	1,6	0,967
уголь	0,0033	231,75	0,997	2,51	1,07	0,977

По отношению к ионам свинца хорошие результаты показали также образцы микрогеля яблочных выжимок. Худшие показатели, во всех случаях, наблюдались у пектиновых веществ яблочных и персиковых выжимок. Данные образцы не способны образовывать связи достаточной прочности с ионами исследованных металлов.

Таким образом, водонабухающие пектиновые полисахариды, а также водорастворимые с низкой степенью этерификации по своей металлсвязывающей активности превосходят активированный уголь и могут быть использованы в качестве энтеросорбентов и лечебно-профилактической пищевой добавки при комплексной терапии отравлений тяжелыми металлами. Наиболее перспективным сырьем для получения микрогеля и пектиновых веществ

с оптимальными сорбционными свойствами являются корзинки подсолнечника.

Влияние пектиновых полисахаридов на абсорбцию свинца в кишечнике.

Соли тяжёлых металлов присутствуют в водных источниках, почвах, предметах обихода. Попадая в организм человека через желудочно-кишечный тракт, органы дыхания и кожные покровы, они накапливаются во внутренних органах, становясь причиной ряда заболеваний [319, 320]. В связи с этим, необходим поиск веществ, способных предотвратить накопление тяжёлых металлов и вывести их из организма. Перспективными средствами, обладающими способностью связывать ионы тяжёлых металлов и препятствующими абсорбции таковых в кровь являются пектиновые полисахариды.

Металлсвязывающую способность пектиновых полисахаридов изучали в условиях *in vivo* на модели интоксикации, вызванной энтеральным введением раствора ацетата свинца, у лабораторных животных. Белых крыс с массой тела 150-200 г разделяли на восемь групп. Животные контрольной группы получала обычную диету. Животным второй группы один раз в сутки вводили ацетат свинца в дозе 50 мг/кг массы тела. Остальным животным вводили пектиновые полисахариды за 40-60 минут до введения ацетата свинца. Доза вводимых веществ составляла 0,1 г/кг массы тела при продолжительности эксперимента 18 дней и 0,5 г/кг массы тела при продолжительности 21 день. По окончании эксперимента крыс декапитировали под эфирным наркозом. В высушенных органах определили содержание свинца [372].

Для исследования были выбраны образцы микрогеля и пектиновых веществ обработанных и необработанных корзинок подсолнечника, как обладающих наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам свинца в условиях *in vitro*. А также пектиновые вещества яблочных выжимок, обладающие примерно одинаковой сорбционной способностью с препаратами сравнения – Полифепаном и активированным углем.

Установлено, что при введении ацетата свинца, в бедренной кости подопытных животных концентрация депонированного свинца увеличилась в 9,7 раз за 18 дней эксперимента и в 10,2 раза за 21 день. При введении 0,1 г/кг пектиновых веществ КП содержание свинца увеличилось в 9,3 раза. При дозе ПВ-КП (обр.) 0,5 г/кг содержание свинца увеличилось в 4,9 раза. Водонабухающие пектиновые полисахариды, полученные из обработанных корзинок подсолнечника, проявили более сильный эффект. Даже при использовании минимальной дозы МГ-КП (обр.), содержание свинца в бедренной кости крыс увеличилось лишь в 6,5 раз. При введении микрогеля, полученного из обработанных КП, в дозе 0,5 г/кг концентрация свинца увеличилась в 3,3 раза. Водонабухающие пектиновые полисахариды, полученные из необработанных корзинок подсолнечника, менее выражено способствовали накоплению свинца в бедренной кости лабораторных животных, по сравнению с аналогичными образцами, полученными из обработанных КП. Так, при введении МГ-КП в дозе 0,1 г/кг содержание свинца в бедренной кости увеличилось в 7,25 раз и в 3,7 раз при введении дозы 0,5 г/кг, по сравнению с животными контрольной группы. Препараты МГ-ЯВ, полифепана и активированного угля в обеих исследованных дозах не оказали существенного влияния на содержание свинца в бедренной кости крыс (табл. 101 и 102).

Введение ацетата свинца крысам в течение 18 дней привело к увеличению его содержания в печени в 4,1 раза. У животных, принимавших пектиновые вещества, полученные из обработанных корзинок подсолнечника, в дозе 0,1 г/кг массы тела содержание свинца увеличилось значительно меньше – в 3,1 раза и при приёме ПВ-КП (обр.) – в 2,3. Введение микрогеля, полученного из обработанных КП содержание свинца увеличилось в 2,3 раза при дозе 0,1 г/кг и в 1,6 раза при дозе 0,5 г/кг. Образцы микрогеля, полученные из необработанных корзинок подсолнечника, также оказали положительный эффект на снижение количества депонированного свинца в печени экспериментальных животных.

Таблица 101

Содержание свинца в органах крыс, получавших одновременно ацетат свинца и полисахариды (0,1 г/кг/сут) в течение 18 дней

Группа животных	Концентрация свинца (мкг/г сухой массы)			
	Бедренная кость	Печень	Почки	Сердце
Контроль	32,6±5,8	2,9±1,2	9,3±0,6	7,5±0,8
Ацетат свинца	317,2±9,2	11,8±0,9	58,4±2,4	25,8±1,7
ПВ-КП (обр.)	301,8±6,1	9,1±1,6*	36,8±3,1*	17,1±1,3*
МГ-КП (обр.)	212,5±12,1*	6,8±1,2*	33,1±2,1*	14,6±0,9*
МГ-КП	236,5±9,8	7,3±0,7*	34,6±1,8*	15,2±1,5*
ПВ-Яв	298,4±8,6	10,7±1,6	50,6±3,2	24,3±1,8
Полифепан	304,5±12,8	10,7±0,8	48,7±2,7	22,7±2,4
Активированный уголь	306,2±9,3	11,2±0,9	49,6±1,8	23,6±1,6

*Данные представлены в виде $M \pm SEM$, $P < 0,05$ в сравнении с группой «Ацетат свинца».

Таблица 102

Содержание свинца в органах крыс, получавших одновременно ацетат свинца и полисахариды (0,5 г/кг/сут) в течение 21 дня

Группа животных	Концентрация свинца (мкг/г сухой массы)			
	Бедренная кость	Печень	Почки	Сердце
Контроль	37,4±5,1	3,7±0,5	10,2±2,9	9,7±1,2
Ацетат свинца	382,5±8,7	13,1±1,2	63,5±3,7	27,5±1,6
ПВ-КП (обр.)	183,1±5,4*	8,5±1,4*	31,7±1,5*	15,8±1,4*
МГ-КП (обр.)	125,1±7,2*	6,1±1,1*	21,4±1,6*	10,3±1,1*
МГ-КП	137,3±11,5*	6,7±0,9*	25,3±1,2*	12,1±1,5*
ПВ-Яв	297,3±15,2	15,2±1,5	54,8±3,1	25,2±1,7
Полифепан	328,8±17,3	14,7±1,3	57,6±2,9	26,1±3,4
Активированный уголь	363,7±104	14,6±1,1	62,1±3,4	26,8±1,9

Примечание* - $P < 0,05$ в сравнении с группой «Ацетат свинца».

При их приёме в дозе 0,1 г/кг концентрация свинца увеличилась в 2,5 раза, при приёме в дозе 0,5 г/кг – в 1,8 раза. Приём пектиновых веществ яблочных выжимок, полифепана и активированного угля не способствовали существенному снижению содержания свинца в печени экспериментальных животных (табл. 101-102).

В почках подопытных животных за 18 дней введения ацетата свинца содержание металла увеличилось в 6,3 раза, за 21 день – в 6,2. Введение пектиновых веществ обработанных КП привело к снижению содержания свинца в почках. При применении ПВ-КП (обр.) в дозе 0,1 г/кг концентрация свинца увеличилась в 3,9 раза, по сравнению с контрольной группой. При дозе 0,5 г/кг содержание свинца возросло в 3,1 раза. Введение нерастворимых пектиновых полисахаридов, полученных из обработанных корзинок подсолнечника, в дозе 0,1 г/кг привело к увеличению содержания свинца в почках крыс в 3,6 раза, а применение МГ-КП (обр.) в дозе 0,5 г/кг способствовало увеличению концентрации металла в 2,1 раза. Микрогель, полученный из необработанных корзинок подсолнечника, увеличил содержание свинца в 3,7 и 2,5 раз при приёме дозы 0,1 г/кг и 0,5 г/кг, соответственно. Пектиновые вещества яблочных выжимок и препараты сравнения не оказали существенного влияния на содержание свинца в почках подопытных животных (табл. 101-102).

Введение ацетата свинца в течение 18 дней и 21 дня привело к увеличению содержания свинца в сердце крыс в 2,9 и 2,8 раза, соответственно. Приём пектиновых веществ, полученных из обработанных корзинок подсолнечника, способствовал увеличению концентрации свинца лишь в 2,3 и 1,6 раза при дозах 0,1 г/кг и 0,5 г/кг. Введение 0,1 г/кг микрогеля, полученного из обработанных корзинок подсолнечника, привело к увеличению содержания свинца в 1,9 раз и введение 0,5 г/кг – в 1,1 раза. Микрогель, полученный из необработанного сырья, при приёме в дозе 0,1 г/кг способствовал увеличению концентрации свинца в сердце лишь в 2,0 раза, а в дозе 0,5 г/кг – в 1,4 раза. ПВ яблочных выжимок и препараты сравнения оказали незначительное влияние на содержание свинца в сердце крыс (табл. 101-102).

Таким образом, применение пектиновых полисахаридов подсолнечника способно дозозависимо снизить содержание свинца во внутренних органах экспериментальных животных, замедляя абсорбцию свинца в кишечнике [372].

5.3. Сравнительное изучение сорбционной активности пектиновых полисахаридов различного происхождения по отношению к билирубину

Одним из главных мероприятий при терапии заболеваний печени является борьба с интоксикацией. При этом является нежелательным назначение большого количества лекарственных препаратов. Предпочтение отдается препаратам-энтеросорбентам, не поступающим в печень и не повышающим метаболическую нагрузку на гепатоциты. Данные препараты связывают токсические продукты и выводят их из организма, способствуя разгрузке гепатоцитов от избытка метаболитов и созданию в органе состояния временного отдыха. В качестве энтеросорбентов часто применяют активированные угли и углеволокнистые материалы, целлюлозу и лигнин. Но для достижения фармакологического эффекта угли и углеволокнистые материалы необходимо использовать в больших дозах, которые зачастую приводят к запорам и вызывают возникновение тошноты и рвоты, что делает их неприемлемыми для применения при заболеваниях печени и обуславливает поиск веществ с сорбционными свойствами.

Для решения данной задачи было изучено взаимодействие пектиновых полисахаридов различного происхождения с билирубином. В работе использовались водонабухающие (микрогель) и водорастворимые (пектиновые вещества) пектиновые полисахариды, полученные методом гидролиз-экстракции в динамическом режиме из яблочных выжимок (ЯВ), необработанных (КП) и обработанных корзинок подсолнечника (КП обр.) и персиковых выжимок (Пр). Физико-химические параметры исследованных веществ

представлены в таблице 98. Необходимо отметить, что если исследования в области применения растворимых пектиновых веществ в качестве энтеросорбентов проводятся рядом исследователей, то применение микрогеля, как вещества, обладающего сорбционной способностью, проведено впервые [373].

Навеску пектинового полисахарида инкубировали в ёмкости с раствором билирубина (50 мкмоль/л) в течение 1-360 мин. при температуре 23-25°C и pH 5,6 [301]. Остаточное количество билирубина определяли спектрофотометрическим методом. Максимальное значение сорбционной ёмкости для определенного полисахарида, полученное в ходе исследования, принимали за 100%, а количество связанного билирубина для каждой продолжительности инкубации выражали в процентах от максимальной сорбционной ёмкости. Установлено, что за 20 минут инкубации водорастворимые полисахариды, а также микрогель персика связали от 80 до 100% максимально возможного количества билирубина. Для нерастворимых полисахаридов данное значение достигается через 45-60 мин. инкубации (рис. 157).

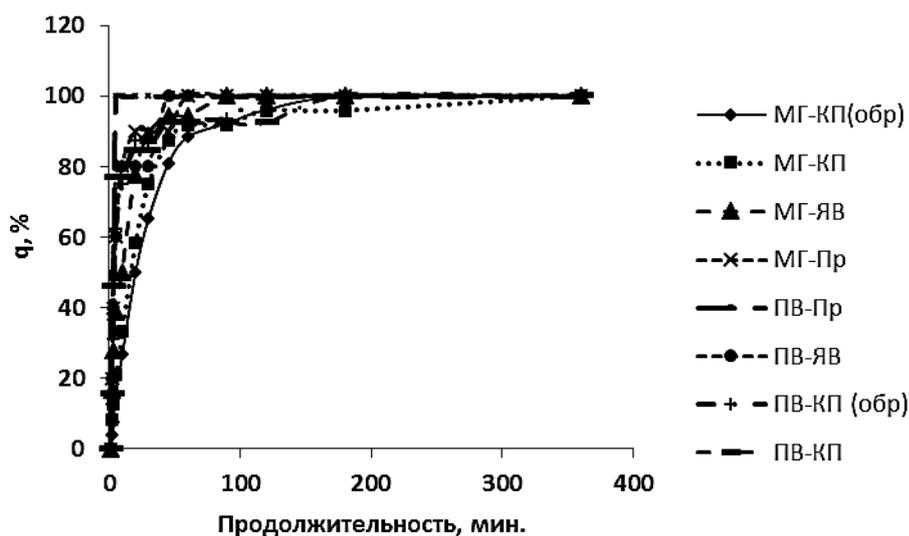


Рисунок 157 - Кинетика связывания билирубина пектиновыми полисахаридами.

В целом, все исследованные образцы сорбируют максимально возможное количество билирубина за 120 минут контакта с сорбатом, что составляет минимальную продолжительность, необходимую для достижения максимальной сорбционной ёмкости. В связи с этим, изучение зависимости величины сорбционной ёмкости от равновесной концентрации билирубина проводили при инкубационном периоде 120 мин. Концентрацию сорбата варьировали от 10 до 100 мкмоль/л.

Изотермы сорбции, построенные на основании полученных данных, представлены на рисунке 158. Установлено, что максимальной сорбционной способностью по отношению к билирубину обладают нерастворимые полисахариды, а также пектиновые вещества подсолнечника [373].

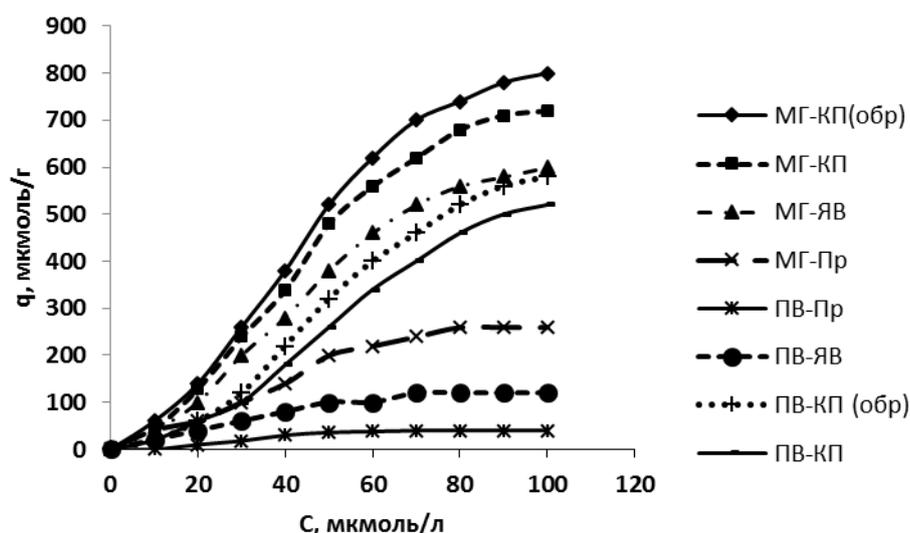


Рисунок 158 - Изотермы связывания билирубина пектиновыми полисахаридами.

Полученные экспериментальные данные обработали при помощи уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что процесс сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами протекает согласно уравнению Фрейндлиха (табл. 103), т.к. коэффициент аппроксимации исследуемых полисахаридов для уравнения Лэнгмюра значительно меньше 0,9. Следовательно, в про-

цессе связывания билирубина нерастворимыми и растворимыми полисахаридами образуются гетерогенные связывающие центры. Оценить количество активных связывающих центров и степень аффинитета полисахаридов к билирубину оказалось невозможным, в связи с неприемлемостью уравнения Лэнгмюра для описания процессов сорбции билирубина.

Таблица 103

Коэффициенты связывания билирубина пектиновыми полисахаридами

образец	Уравнение Лэнгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	b	Q _{max} , мкмоль/г	R ²	K _F	n	R ²
МГ-КП	0,016	1250,00	0,3822	3,98	2,64	0,9857
МГ-КП (обр.)	0,017	1500,00	0,1684	5,01	2,76	0,9709
МГ-ЯВ	0,045	480,00	0,2284	3,16	2,45	0,9815
МГ-Пр	0,005	1000,00	0,3913	3,16	1,15	0,9860
ПВ-КП	0,058	285,71	0,6326	1,99	2,57	0,9913
ПВ-КП (обр.)	0,400	250,00	0,5457	1,99	2,52	0,9914
ПВ-ЯВ	0,011	250,00	0,8299	1,58	1,90	0,9824
ПВ-Пр	0,007	125,00	0,9506	1,12	0,70	0,9859

Расчёт коэффициента прочности связей между сорбентом и сорбатом (K_F) показал, что микрогель, полученный из обработанных корзинок подсолнечника образует наиболее прочное соединение с билирубином. В целом, все образцы нерастворимых полисахаридов обладают более высоким значением K_F, по сравнению с растворимыми пектиновыми веществами.

Таким образом, исследованные образцы пектиновых полисахаридов обладают сорбционными свойствами по отношению к билирубину и могут применяться в комплексной терапии заболеваний печени.

Гепатопротекторное действие пектиновых полисахаридов подсолнечника.

Целью работы явилось исследование влияния пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника на состояние печени при экспериментальной тетрахлорметановой интоксикации лабораторных животных [373]. Характеристики водорастворимых (ПВ-КП) и водонабухающих (МГ-КП) пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника представлены в таблице 104.

Таблица 104

Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов

образец	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	Ca ²⁺ , %	S, г/г	БВ, %
ПВ-КП	75,0	7,56	7,56	50,00	0,25	46,96	3,4
МГ-КП	78,6	7,74	6,84	46,91	2,50	47,16	3,9

Эксперименты проводились на белых крысах с массой тела 150-180 г. Животные контрольной группы получали стандартную диету в течение всего эксперимента. Животным опытной группы в течение 7 дней вводили 10%-ный раствор четырёххлористого углерода в оливковом масле (3 мл/кг) из расчёта дозы 300 мг/кг [374, 375]. У части подопытных животных обеих групп был произведён забор крови под лёгким эфирным наркозом. В полученных образцах определяли активность аланинаминотрансферазы (АЛТ) и аспаратаминотрансферазы (АСТ), а также уровень общего и непрямого билирубина [304]. Животные, получавшие четырёххлористый углерод, были разделены на семь равных групп. Группа CCl₄ получала стандартную диету. Животные остальных групп ежедневно за 1 час до кормления энтерально получали пектиновые вещества и микрогель в дозах 10, 50 и 250 мг/кг массы тела. Введение пектиновых полисахаридов продолжали в течение трёх недель, после чего в образцах крови и ткани печени определили активность АЛТ, АСТ и содержание билирубина.

Метаболизм в печени четырёххлористого углерода приводит к нарушению структурной целостности гепатоцитов с последующим развитием токсического гепатита [376]. Действительно, семидневное введение четырёххлористого углерода привело к существенному изменению активности АЛТ и АСТ, являющихся биологическими маркерами, отражающими нарушения печёночного метаболизма. Активность АЛТ в сыворотке крови возросла в 7,8 раз, АСТ – в 9,5 раз. Содержание общего и прямого билирубина увеличилось в 4,4 и 3,8 раза, соответственно, что указывает на развитие токсического поражения печени (табл. 105).

Таблица 105

Влияние введения пектиновых веществ и микрогеля корзинки подсолнечника на состояние печёночной ткани у крыс

Группа	АЛТ, Ед	АСТ, Ед	Общий билирубин, мкмоль/л	Прямой билирубин, мкмоль/л
7 сутки				
Контроль	0,58±0,04	0,31±0,03	9,79±0,47	5,01±0,26
CCl ₄	4,54±0,26*	2,95±0,12*	43,04±3,12*	19,02±0,94*
28 сутки				
Контроль	0,62±0,03	0,41±0,02	10,95±1,19	5,67±0,24
CCl ₄	3,98±0,21*	2,88±0,21*	48,83±3,17*	23,54±2,01*
ПВ-КП, 10 мг/кг	3,98±0,39*	2,03±0,17*	41,11±3,12*	20,12±1,94*
ПВ-КП, 50 мг/кг	3,02±0,23 ^a	1,89±0,19 ^a	39,75±2,86*	18,08±2,15*
ПВ-КП, 250 мг/кг	1,85±0,18 ^c	0,72±0,52 ^c	18,03±2,05 ^c	9,42±1,17 ^c
МГ-КП, 10 мг/кг	3,89±0,24*	3,01±0,15*	37,51±2,41*	24,02±1,31*
МГ-КП, 50 мг/кг	2,08±0,12 ^a	1,34±0,14 ^a	29,74±2,92 ^a	13,52±2,07 ^a
МГ-КП, 250 мг/кг	1,21±0,11 ^a	1,08±0,12 ^a	15,68±2,03 ^a	10,55±1,67 ^a

* - различие достоверно с группой контроль, P<0,001;

^a - различие достоверно с группой CCl₄, P<0,05;

^b - различие достоверно с группой CCl₄, P<0,01;

^c - различие достоверно с группой CCl₄, P<0,001; определенные посредством ANOVA теста с последующим проведением теста Tukey's [307, 308].

Через 21 день эксперимента биохимические показатели крыс, не получавших пектиновые полисахариды, продолжали значительно отличаться от аналогичных показателей животных контрольной группы. Активность АЛТ и АСТ была в 6,4 и 4,5 раза выше, по сравнению с контролем. Содержание общего билирубина превышало контрольное значение 4,5 раза, прямого - в 4,15, что свидетельствует об отсутствии саморегенерации печеночной ткани экспериментальных животных, получавших четырёххлористый углерод.

Введение на протяжении 21 дня пектиновых веществ корзинки подсолнечника в дозе 10 мг/кг массы тела не привело к существенному изменению биохимических показателей в сыворотке крови. Положительное действие исследуемых веществ проявляется при дозе 50 мг/кг массы тела. При этом активность АЛТ и АСТ снизилась на 24,1 и 34,4%, соответственно (табл. 105). Увеличение дозы пектиновых веществ до 250 мг/кг привело к уменьшению активности АЛТ на 53,5%, АСТ - на 75,0%, а также к снижению содержания общего и прямого билирубина в сыворотке крови на 63,1 и 60,0%, соответственно.

Аналогичная картина наблюдается при введении водонабухающих пектиновых полисахаридов. Введение микрогеля подопытным животным в дозе 10 мг/кг массы тела не привело к существенным изменениям биохимических показателей. При увеличении дозы до 50 мг/кг массы тела активность АЛТ и АСТ снизилась на 47,7 и 53,5%, соответственно, а также уменьшилось содержание общего и прямого билирубина в сыворотке крови на 39,1 и 42,6%, соответственно. Введение микрогеля в дозе 250 мг/кг привело к снижению активности АЛТ на 69,6%, АСТ - на 62,5% и уменьшению концентрации общего билирубина на 67,9%, прямого билирубина - на 55,18% (табл. 105) [373].

Таким образом, водонабухающие и водорастворимые пектиновые полисахариды корзинок подсолнечника обладают выраженными дозозависимыми гепатопротекторными лечебными эффектами при экспериментальной

тетрахлорметановой интоксикации. При этом наибольшая лечебная эффективность наблюдается после использования полисахаридов в максимальной дозе [373].

Учитывая выявленное положительное действие водонабухающих и водорастворимых пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника на состояние печёночной ткани экспериментальных животных, а также принимая во внимание ухудшающуюся экологию и возрастающую потребность в веществах природного происхождения, обладающих профилактическим гепатопротекторным действием [377], представляет интерес проведение исследования способности ПВ и МГ КП предотвращать повреждения печёночной паренхимы на модели токсического поражения печени четырёххлористым углеродом [378].

С этой целью белым крысам массой 150-180 г в течение 21 дня за 1 час до кормления энтерально вводили образцы пектиновых веществ и микрогеля корзинки подсолнечника, идентичные описанному выше эксперименту, в дозе 10, 50 и 250 мг/кг массы тела. Животные контрольной группы получали стандартную диету. Далее, введение исследуемых пектиновых полисахаридов прекращали, производили забор артериальной крови, в которой определяли активность АЛТ и АСТ, а также уровень общего и непрямого билирубина [304]. Экспериментальных животных разделили на группы. Первая группа продолжала получать стандартную диету, животным второй группы вводили 10%-ный раствор четырёххлористого углерода в оливковом масле (3 мл/кг) из расчета дозы 300 мг/кг массы тела [374, 375]. Животным из групп, получавших пектиновые вещества и микрогель, также вводили CCl_4 . Через неделю у крыс производили забор артериальной крови и определяли соответствующие биохимические показатели.

Установлено, что введение как пектиновых веществ, так и микрогеля на протяжении 21 дня во всех исследованных дозах не повлияло на активность

АЛТ и АСТ, а также на концентрацию общего и прямого билирубина (табл. 106).

Таблица 106

Влияние предварительного введения водонабухающих и водорастворимых пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника на состояние печеночной ткани крыс

Группа	АЛТ, Ед	АСТ, Ед	Общий билирубин, мкмоль/л	Прямой билирубин, мкмоль/л
21 сутки				
Контроль	0,68±0,06	0,31±0,02	10,86±1,52	6,01±0,56
ПВ-КП, 10 мг/кг	0,62±0,05	0,29±0,04	12,08±1,12	5,99±0,49
ПВ-КП, 50 мг/кг	0,58±0,04	0,41±0,05	11,79±1,07	6,73±0,54
ПВ-КП, 250 мг/кг	0,66±0,05	0,42±0,06	12,95±1,25	5,95±0,72
МГ-КП, 10 мг/кг	0,81±0,07	0,37±0,03	11,88±1,17	8,06±0,53
МГ-КП, 50 мг/кг	0,69±0,06	0,41±0,05	12,12±1,09	7,84±0,55
МГ-КП, 250 мг/кг	0,80±0,05	0,43±0,04	11,98±1,19	6,55±0,51
28 сутки				
Контроль	0,65±0,11	0,34±0,06	11,01±1,23	5,72±0,83
ССL ₄	4,18±0,21*	2,87±0,18*	41,68±3,65*	18,89±1,66*
ПВ-КП, 10 мг/кг	3,54±0,31*	2,23±0,15*	39,02±4,01*	17,52±1,34*
ПВ-КП, 50 мг/кг	2,87±0,25* ^b	1,85±0,17* ^b	32,12±2,97*	14,67±1,29*
ПВ-КП, 250 мг/кг	1,18±0,13* ^c	1,07±0,09* ^c	17,84±2,11* ^c	10,07±0,54* ^c
МГ-КП, 10 мг/кг	2,75±0,27*	1,87±0,16*	35,63±2,77*	15,83±1,57*
МГ-КП, 50 мг/кг	2,46±0,16* ^a	1,54±0,18* ^a	28,15±3,07*	13,75±1,76*
МГ-КП, 250 мг/кг	1,08±0,11* ^c	0,74±0,10* ^b	15,23±2,13* ^a	7,86±1,12* ^a

* - различие достоверно с группой контроль;

^a - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,05;

^b - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,01;

^c - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,001; определенные посредством АНО-VA теста с последующим проведением теста Tukey's [307, 308].

Введение четырёххлористого углерода в течение 7 дней привело к развитию выраженного токсического процесса, что проявилось в изменении биохимических показателей состояния печени. Активность АЛТ и АСТ увеличилась в 6,4 и 8,4 раза, соответственно. Содержание общего и прямого билирубина в сыворотке крови возросло в 3,8 и 3,3 раза, соответственно. Минимальная доза введённых пектиновых веществ не оказала выраженного гепатопротекторного действия на лабораторных животных. Увеличение дозы ПВ до 50 мг/кг массы тела привело к снижению активности АЛТ и АСТ на 31,3 и 35,5% и содержания общего и прямого билирубина на 22,9 и 22,3%, соответственно. Введение ПВ-КП в дозе 250 мг/кг массы тела способствовало более интенсивному снижению активности аминотрансфераз и содержания общего и прямого билирубина в сыворотке крови, по сравнению с животными группы CCl_4 (табл. 106).

Установлено, что гепатопротекторное действие водонабухающих пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника превышает действие водорастворимых пектиновых веществ (табл. 106). Минимальная доза МГ 10 мг/кг массы тела привела к снижению активности АСТ на 34,2%, АЛТ – на 34,8% и снижению содержания общего и прямого билирубина на 14,5% и 16,2%, соответственно. Увеличение дозы вводимого микрогеля до 50 мг/кг привело к уменьшению активности АСТ и АЛТ на 41,1 и 46,3%, соответственно. Концентрация общего билирубина в сыворотке крови снизилась на 32,5%, прямого – на 27,2%. Введение водонабухающих пектиновых полисахаридов в дозе 250 мг/кг способствовало ещё более выраженному улучшению биохимических показателей, по сравнению с животными группы CCl_4 . Так, активность АЛТ и АСТ снизилась на 74,16 и 74,21%, концентрация общего и прямого билирубина – на 63,5 и 58,4%, соответственно (табл. 106).

Полученные результаты демонстрируют, что введение и пектиновых веществ, и микрогеля корзинки подсолнечника способствует увеличению ре-

зистентности печени к действию токсических факторов, в частности, четырёххлористого углерода. При этом гепатопротекторное действие водонабухающих полисахаридов значительно выше водорастворимых.

5.4. Экономическая эффективность производства пектина из вторичных ресурсов пищевой промышленности

В результате проведённых исследований и выявленных оптимальных параметров процесса гидролиз-экстракции в статическом, динамическом режимах и под воздействием высокой температуры и давления предложена принципиальная технологическая схема (рис. 159).

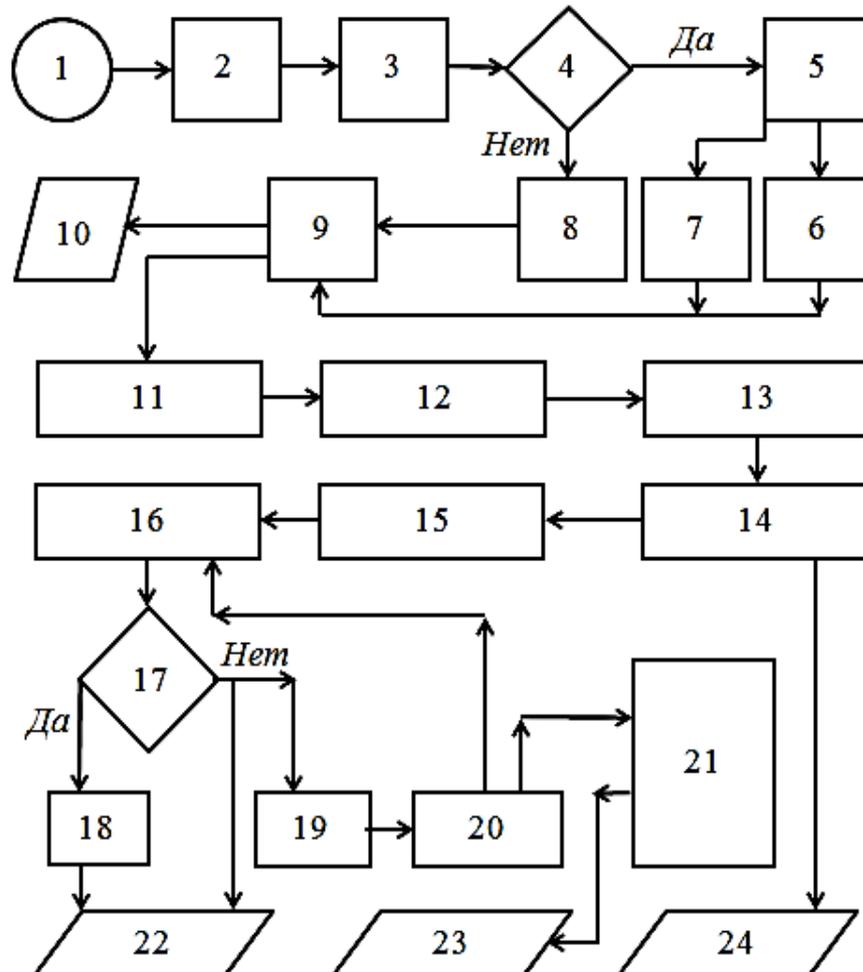


Рисунок 159 - Технологическая схема получения пектиновых полисахаридов. 1 - Сырье; 2 - Высушивание сырья; 3 - Измельчение сырья; 4, 17 - Режимы (да – динамический, нет – статический, температура, давление); 5 - Набухание сырья; 6 - Гид-

ролиз-экстракция в динамическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, скорость потока 6 мл/мин., продолжительность 60 мин.); 7 - Гидролиз-экстракция под воздействием температуры и давления ($T=100-140^{\circ}\text{C}$, $P=1-3$ атм., гидромодуль 1:20, продолжительность 3-10 мин.); 8 - Гидролиз-экстракция в статическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, гидромодуль 1:20, продолжительность 60-80 мин., непрерывное перемешивание); 9 - Фильтрация; 10 - Клетчатка; 11 - Раствор-гидролизат; 12 - Нейтрализация до $\text{pH}=3,5$; 13 - Нейтрализованный раствор-гидролизат; 14 - Центрифугирование при скорости 5000 об/мин; 15 - Центрифугат; 16 - Осаждение этанолом; 18 - Очистка 1%-ным солянокислым спиртом; 9 - Водно-спиртный раствор; 20 - Регенерация этанола; 21 - Упаривание водного раствора; 22 - Пектиновые вещества; 23 - Олигосахариды; 24 - Микрогель.

Оценку эффективности производства пектина из отходов пищевой промышленности следует рассматривать, как достижение получения прибыли, исходя из следующих позиций: изучение рынка пектинов; внедрение в производство новой технологии получения пектина; поиск инвесторов; производство пектина из отходов пищевой промышленности; развитие сети реализации и методов стимулирования рынка сбыта для насыщения отечественного потребительского рынка желирующими средствами и пищевыми добавками на основе растительных полимеров [379-382].

Предполагаем, что получение прибыли можно достичь за счёт:

- реализации выпускаемой продукции из охвата в первые 3 года 30-40% отечественного рынка сбыта пектинов;
- расширения номенклатуры и увеличения объема продаж выпускаемой продукции, в связи с постоянно растущим на неё потребительским спросом и перспективным экспортом.

В настоящее время отечественная промышленность не в состоянии удовлетворить потребности в пектине для его применения в пищевой и фармацевтической промышленности.

Факторы, влияющие на производство пектина.

Основные факторы, влияющие на производство пектина, представленные в виде SWOT-анализа, приведены в таблице 107.

Сравнительный анализ получаемой продукции.

Проведём сравнительный анализ получения пектина как для пищевой (табл. 108), так и для фармацевтической промышленности (табл. 109) по отношению к аналогичным конкурентным продуктам.

Следует отметить, что зарубежные производители поставляют, в основном, высокометилованный яблочный и цитрусовый пектин. Производство отечественного аналогичного продукта с теми же физико-химическими показателями будет иметь ряд существенных преимуществ по сравнению с зарубежными поставщиками в силу следующих причин:

- 1) отсутствие таможенных платежей;
- 2) гибкость ценообразования на продукт, так как себестоимость пектина, произведенного по предлагаемой технологии значительно ниже этого показателя для пектинов, произведенных за рубежом.

Таблица 107

SWOT–анализ

ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ		ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ	
Сильные стороны	Слабые стороны	Возможности	Угрозы
<ul style="list-style-type: none"> - низкая себестоимость продукта за счет использования отходов пищевой промышленности; - энергосберегаемость за счет сокращения продолжительности процесса производства с нескольких часов до нескольких минут; - отсутствие отходов производства; - экологическая безопасность процесса производства. 	<ul style="list-style-type: none"> - сезонная зависимость от поставщиков отходов пищевой промышленности; - сложность обеспечения оптимальных условий хранения сырья (температурный режим, влажность и т.д.) 	<ul style="list-style-type: none"> - расширение потребительского рынка за счет модернизации выпускаемых продуктов; - расширение ассортимента выпускаемой продукции; - использование новых ресурсов для производства продукции; - возможность увеличения производственной мощности в связи с растущими потребностями потребителя. 	<ul style="list-style-type: none"> - появление на рынке сбыта конкурентов. - возможность инфляции. - изменение нормативной базы. - спад производства у предприятий, потребляющих пектин.

Сегмент рынка потребления.

А). В пищевой промышленности потребители могут быть подразделены на три основные группы: консервная, масложировая и безалкогольная промышленность (28,8%); производство молочных продуктов (35,6%); кондитерская промышленность (35,6%).

Б). В фармацевтической промышленности потребители пектина могут быть подразделены на следующие группы: больные заболеваниями ЖКТ, печени (50,0%); дети (25,0%); лица, занятые на вредном производстве (25%).

В мире, в последнее время все больше возрастает потребность в пектине. Так, по оценкам журнала «Quarterly Review of Food Hydrocolloids», на мировом рынке наблюдается устойчивый рост потребления пектина в среднем на 3-3,5% (по другим источникам – 7-8%) в год. И эта тенденция продолжает возрастать.

Таблица 108

Сравнение предоставляемого пектина для пищевой промышленности с аналогичным продуктом конкурентов

Критерий	Собственный товар	Herbsleith & Fox KG	Pektowin	Hercules	Obipectin	Danisco
Цена, USD	18,18	21	21	25	25	21
Качество	Широкий спектр сырья, СЭ > 65%	Яблочный, СЭ > 50%	Яблочный, СЭ > 50%	Цитрусовый, СЭ > 50%	Цитрусовый, СЭ > 50%	Яблочный, СЭ > 50%
Сервис	Доставка включена	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Месторасположение	РТ, г. Душанбе	Германия	Польша	США	Швейцария	Дания
Оборудование	Автоклав с парогенератором	Статические реакторы				

Сравнение предоставляемого пектина для фармацевтической промышленности с аналогичным продуктом конкурентов

Критерий	Собственный товар	Ср Kelco
Цена, USD	23,4	60
Качество	Подсолнечный, СЭ < 40%	Цитрусовый, СЭ < 50%
Сервис	Доставка включена	Отсутствует
Месторасположение	РТ, г.Душанбе	США
Оборудование	Автоклав с парогенератором	Статические реакторы

Определение общей величины спроса.

Основные потребители пектина и пектиносодержащих продуктов в Республике Таджикистан приведены в таблице 110.

Основной объём занимают пектины, предназначенные для нужд пищевой промышленности (22,5 т). На начальных этапах планируется выпускать 4,8 тонн этого продукта, удовлетворяя потребность на 21,33%. В дальнейшем, выпуск этого продукта планируется увеличить. Объём продукции для фармацевтической промышленности составляет 8 тонн в год. Объём выпускаемой продукции – 4,8 тонн в год. Захват рынка при этом составляет 60,00%. Общий объём потребляемой продукции составляет 30,5 тонн в год. Объём выпускаемой продукции – 4,8 тонн в год, что составляет 31,48 %.

Прогнозирование объёма продаж продукции.

На основании объёма выпускаемой продукции, рассчитанной исходя из нужд основных потребителей пектина в Республике Таджикистан (табл. 110), приводим прогнозную оценку объёма её продажи (табл. 111).

Потребители пектина и пектинсодержащих продуктов
в Республике Таджикистан

Потребители продукции	Потребляемый продукт	Объем потребления в год, тонн	Цена за 1кг, USD
Фабрика «Ширин»	Студнеобразователь для желеино-пастильных изделий	5	21
Малые предприятие по производству кондитерских изделий	Студнеобразователь для желеино-пастильных изделий	3	21
Молочный комбинат г. Душанбе	Загуститель для производства мороженого и др. молочных изделий	3	21
Молочный комбинат г. Худжанд	Загуститель для производства мороженого и др. молочных изделий	3	21
Кургантюбинский молочный комбинат	Загуститель для производства мороженого и др. молочных изделий	2	21
Масложиркомбинат г. Душанбе	Эмульгатор для производства майонеза и жидких маргаринов	1	21
Худжандский консервный комбинат	Загуститель для джемов и конфитюров	1,5	21
Исфаринский консервный комбинат	Загуститель для джемов и конфитюров	1,5	21
Душанбинский консервный комбинат	Загуститель для джемов и конфитюров	1,5	21
ООО «Элита»	Стабилизатор для производства безалкогольных напитков и соков с мякотью	1	21
Аптеки	Пищевые добавки различного происхождения	5	25-100
ООО «Авиценна»	Составная структурирующая часть для лекарственных препаратов	0,5	22
	Стабилизатор и эмульгатор для мазей, кремов и масел	0,5	22
ООО «Тиб барои Шумо» («Медицина для Вас»)	Составная структурирующая часть для лекарственных препаратов	0,5	22
	Стабилизатор и эмульгатор для мазей, кремов и масел	0,5	22
ООО «Анисфарм»	Составная структурирующая часть для лекарственных препаратов	0,5	22
	Стабилизатор и эмульгатор для мазей, кремов и масел	0,5	22

Прогноз объёма продаж

Продукция	Цена за 1 кг, сомони	Объём реализации в месяц, кг	Выручка в месяц, тыс. сомони	Объём реализации в год, кг	Выручка в год, тыс. сомони
Пектин для пищевой промышленности	80	400	32	4800	384
Пектин для фармацевтической промышленности	130	400	52	4800	624
Итого			84		1008

Производственный план эффективности технологического процесса получения пектина.

Краткое описание технологического процесса получения пектина.

В настоящее время промышленная технология получения пектиновых веществ подавляющего большинства производителей основана на применении кислотного гидролиза растительного сырья при высоких температурах и длительном времени. Процесс гидролиза протопектина проводят при высоких температурах 80°C-100°C в кислой среде при рН 0,9-2,0 в течение 1-3 часов. При этих условиях происходит деградация макромолекул протопектина, что приводит к потере основного свойства пектина – студнеобразования.

В данном исследовании нами использован принципиально иной подход, основанный на проведении гидролиз-экстракции в щадящем режиме. Уменьшение продолжительности с нескольких часов до нескольких минут позволяет значительно сократить энергетические затраты. Дальнейшее концентрирование и очистка пектиновых веществ производится методом диа- и ультрафильтрации на одной ультрафильтрационной установке, что полностью исключает применение спирта.

После гидролиз-экстракции пектиновый гидролизат отфильтровывают через плотный лавсан, промывают дистиллированной водой до полного уда-

ления хлорид-ионов. Полученный экстракт охлаждают, нейтрализуют при помощи каустической соды, центрифугируют при скорости 4000-5000 об/мин. Полученный раствор концентрируют на мембранной установке, на основе полых волокон. Полученный концентрат высушивают до порошкообразного состояния и помещают в бумажные многослойные мешки.

Техническое оснащение предприятия производителя.

Основные средства предприятия производителя приведены в таблице 112, а срок их службы приведен в таблице 113.

Таблица 112

Основные средства

Наименование основных средств и оборудования	Цена за единицу с НДС, тыс. сомони	Кол-во единиц	Всего, тыс. сомони	Условия покупки
Паровой генератор, снабженный автоклавом	8,8	1	8,8	Без предоплаты, доставка включена
Центрифуги непрерывные	8,8	4	35,2	Без предоплаты, доставка включена
Ультрафильтрационная установка	2,2	1	2,2	Без предоплаты, доставка включена
Пресс для отжима	4,4	1	4,4	Без предоплаты, доставка включена
Контрольно-измерительная лаборатория	4,4	1	4,4	Без предоплаты, доставка включена
Испарительное сушильное оборудование	33	1	33	Без предоплаты, доставка включена
Транспорт	88	1	88	Без предоплаты, доставка включена
Итого:			176,0	

Таблица 113

Срок службы основных средств

Наименование основных средств и оборудования	Стоимость, тыс. сомони	Срок службы, лет	Амортизационные отчисления в месяц, тыс. сомони	Амортизационные отчисления в год, тыс. сомони
Здание	440	40	0,92	11
Автоклав	8,8	15	0,05	0,59
Центрифуги непрерывные	8,8	10	0,07	0,88
Ультрафильтрационная установка	2,2	5	0,04	0,44
Пресс для отжима	4,4	15	0,02	0,29
Контрольно-измерительная лаборатория	4,4	10	0,04	0,44
Испарительное сушильное оборудование	33	15	0,18	2,2
Итого:			1,32	15,84

Расходы на техническое обслуживание оборудования и ремонт предусмотрены в размере 6000 сомони в год. Производительность оборудования составляет 33,28 кг пектина в сутки, в год – 9,6 тонн (табл. 114).

Таблица 114

Производительность оборудования

Наименование оборудования	Единица измерения	Производительность в час	Коэф. 0,8	Производительность в смену, кг	Производительность в 2 смены, кг
Автоклав	кг	2,6	2,08	16,64	33,28
Центрифуга	л	160	128	1024	2048
Мембранная установка	л	1200	960	7680	15360
Испарительное сушильное оборудование	л	600	480	3840	7680

В таблице 115 приведены величины потребляемой мощности оборудования для производства пектина.

Таблица 115

Потребляемая мощность оборудования

Наименование оборудования	Потребляемая мощность, кВт/ч	Часы работы в смену	Часы работы в сутки	Общ. потребляемая мощность в сутки, кВт/ч	Общ. потребляемая мощность в месяц, тыс.кВт/ч	Общ. потребляемая мощность в год, тыс.кВт/ч
Пресс	5	8	16	80	1,92	23,04
Центрифуги	8	8	16	128	3,07	36,86
Автоклав	8	8	16	128	3,07	36,86
Ультрафильтрационная установка	1,5	8	16	24	0,58	6,91
Контрольно-измерительная лаборатория	0,5	2	4	2	0,05	0,58
Испарительное сушильное оборудование	2	8	16	32	0,77	9,22
Итого					9,46	113,4720

Расход сырья и материалов.

В таблице 116 представлены расчеты расхода сырья. Необходимо отметить, что выпуск различной продукции не требует привлечения различного оборудования. Изменение необходимых параметров достигается путём незначительных изменений параметров процесса получения пектина и пектин-содержащих препаратов. Цены указаны с учетом НДС.

Таблица 116

Расход сырья и материалов

Наименование сырья и материалов	Ед. измерения	Стоимость единицы, сомони	Потребность в месяц	Сумма в месяц, тыс. сомони	Потребность в год	Сумма в год, тыс. сомони	Поставщики
Фрукто-овощные выжимки	т	440	2	0,88	24	10,56	Пищевые комбинаты РТ
Корзинки подсолнечника	т	88	2	0,176	24	2,112	Дехканские хозяйства РТ
Кислота азотная	л	31	12	0,372	144	4,464	Химпромкомплект (РФ)
Сода каустическая	т	44	0,04	0,00176	0,48	0,02112	Химпромкомплект (РФ)
Мешки полиэтиленовые	штука	0,7	800,00	0,56	6000	4,2	Химпромкомплект (РФ)
Итого				1,990		21,36	

В таблице 117 приведена потребность в основных ресурсах. Данные расчеты основаны на бесперебойном круглогодичном производстве пектина. Стоимость ресурсов определена из расценок на энергоресурсы Республики Таджикистан. Цены указаны с учетом НДС.

На основе результатов расчета по накладным расходам (НР), за месяц, установлено, что этот показатель составляет 7,120 тыс. сомони, а суммарная величина за год составляет 85,440 тыс. сомони. Заработная плата, при этом, согласно штатному расписанию и фонду заработной платы персонала (14 чел., в том числе ИТР и служащие – 8 чел., рабочие основного производства

– 2 чел. и рабочие вспомогательного производства – 4 чел.), соответственно составила за месяц 6550 сомони, а с учётом Фонда социальной защиты населения (ФСЗН, 26%, равное 1703 сомони) в производстве пектина, на 1-го чел. составляет 99822 сомони за год.

Таблица 117

Потребность в основных ресурсах

Вид затрат	Ед. измерения	Стоимость единицы, сомони	Потребность в месяц	Сумма в месяц, тыс. сомони	Потребность в год	Сумма в год, тыс. сомони
Электроэнергия	тыс. кВт/ч	250	9,46	2,36	113,4720	28,37
Вода	м ³	0,1	50000	5	600000	60
Стоки	м ³	0,07	41667	2,917	500000	35
Концентрированные моющие средства	л	7	4,17	0,029	50	0,35
Бензин	л	3,5	16,67	0,058	200	0,7
Итого				10,368		124,42

Расчет себестоимости продукции.

В таблице 118 приведен расчет величины себестоимости производства пектина, для пищевой и фармацевтической промышленности.

Таблица 118

Себестоимость пектина, в сомони

Продукция	Затраты на оплату труда	Сырье и материалы	Основные ресурсы	Накладные расходы	Итого	Кол-во, кг	Себестоимость
Пектин для пищевой промышленности	39300	14902,56	62209	42720	159131,56	4800	33,152
Пектин для Фармацевтической промышленности	39300	6454,56	62209	42720	150683,56	4800	31,392

Согласно данным таблицы 118, себестоимость 1 кг пектина составляет:

- для пищевой промышленности - 33,152 сомони;
- для фармацевтической промышленности – 31,392 сомони.

Учитывая то, что исследования по производству пектина были проведены в 2012 году, то с учетом банковского курса валют (долл. США и национальная валюта РТ), среднегодовое значение которого составило 4,52 сомони [383], то себестоимость производства 1 кг пектина в долл. США составляет:

- для пищевой промышленности - $33,152/4,52 = 7,33$;
- для фармацевтической промышленности – $31,392/4,52 = 6,95$.

Экономическая эффективность себестоимость производства 1 кг продукции, согласно нашим расчётам, по сравнению с себестоимостью производства за рубежом (21 долл. США (табл. 108), а с учетом 20% разницы стоимости и себестоимости $21(1-0,2)=21 \times 0,8=16,8$ долл. США), составила:

- для пищевой промышленности – $16,8 - 7,33 = 9,47$ долл. США, т.е. $((9,47/16,8)100\%) = 56,4\%$;

- для фармацевтической промышленности – $16,8 - 6,95 = 9,85$ долл. США, т.е. $((9,85/16,8)100\%) = 58,6\%$.

Таким образом, эффективность производства 1 кг пектина на основе местного сырья по отношению с зарубежными аналогами составляет: для пищевой промышленности 9,47 долл. США (у.е.), а для фармацевтической промышленности 9,85 долл. США (условной единицы - у.е.). Данный показатель дешевле, соответственно, на 56,4% и 58,6% чем существующим зарубежным аналогам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнено систематическое исследование распада протопектина (ПП) растительного сырья в статическом и динамическом режимах, а также под воздействием высокой температуры и давления, приводящего к получению новых классов водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных биополимеров, способных вступать в межмакромолекулярные реакции с ионогенными полимерами с образованием интерполиэлектролитных комплексов, с ионами металлов и органическими токсинами, и являющихся высокоэффективными нетоксичными средствами медицинского назначения.

2. Изучена кинетика распада ПП в режимах статики и динамики, под воздействием высокой температуры и давления при различной температуре, рН, а также продолжительности процесса гидролиз-экстракции и скорости потока элюанта. Рассчитаны значения констант распада связей в ПП и МГ, образованных остатками соответствующих моносахаридов в ПП и МГ, проведена количественная оценка энергии активации, что позволило выявить механизм распада протопектина.

3. Установлено, что распад протопектина, независимо от сырьевого источника и метода гидролиз-экстракции, протекает как последовательная реакция превращения ПП-МГ-ПВ-ОС. Выход микрогеля во всех случаях носит экстремальный характер. В динамическом режиме процесс разрушения ковалентной связи остатков ПП с клеточной стенкой растения, протекает в самом начале гидролиз-экстракции и завершается получением продуктов распада в виде высокомолекулярных водонабухающих сетчатых полимеров с кажущейся энергией активации $102,97 \pm 0,74$ кДж/моль. Последующий процесс протекает как диффузия компонентов из зоны реакции в поток гидролизующего раствора, с кажущейся энергией активации $11,02 \pm 1,43$ кДж/моль.

4. Установлен факт значительного ускорения процесса получения высококачественных водорастворимых пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления по сравнению с традиционными методами, на основе которого проведена оптимизация процесса в сторону увеличения выхода целевых продуктов для выбранного вида растительного сырья.

5. Доказана важная роль ионов кальция в стабилизации структуры сетчатых пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника. Установлено, что удаление ионов кальция приводит к интенсификации распада протопектина по связям, образованным неэтерифицированными остатками ГК, обеспечивая формирование компонентов с высоким содержанием этерифицированных звеньев ГК и высокой сорбционной способностью по отношению к ионам тяжёлых металлов и билирубину.

6. Разработана полнофакторная математическая модель и на ее основе создан пакет программного обеспечения, связывающего вид и выход целевых продуктов и параметров реактора, который может быть использован для налаживания промышленного производства микрогеля и пектиновых веществ при различных режимах.

7. На основе проведенных исследований и выявленных оптимальных параметров процессов распада протопектина, разработаны технологии получения пектиновых полисахаридов: а) в динамическом режиме; б) под воздействием высокой температуры и давления; в) непрерывного фракционирования продуктов распада ПП; г) предварительной обработки растительного сырья. Разработанные способы приводят к сокращению продолжительности процесса, исключают необходимость использования концентрированных кислот, улучшают качество целевых продуктов и снижают их себестоимость.

8. В условиях *in vitro* и *in vivo*, в сравнении с фармакопейными препаратами, в качестве нетоксичных и высокоэффективных средств медицинского назначения, при связывании ионов тяжёлых металлов и билирубина,

успешно проведено испытание применимости МГ и ПВ, полученных по разработанной технологии. Определено, что наибольшей активностью по отношению к сорбатам обладают водонабухающие пектиновые полисахариды.

9. Экономическая эффективность производства 1 кг пектина из местного сырья по отношению с зарубежными аналогами для пищевой промышленности составляет 9,47 у.е., а для фармацевтической промышленности 9,85 у.е., что соответственно на 56,4% и 58,6% дешевле, чем для зарубежных аналогов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ara	-	Арабиноза
Gal	-	Галактоза
GalA	-	Галактуроновая кислота
Glc	-	Глюкоза
Man	-	Манноза
M _w	-	Молекулярная масса
Rha	-	Рамноза
Xyl	-	Ксилоза
Абв	-	Абрикосовые выжимки
АВ	-	Апельсиновые выжимки
АК	-	Апельсиновые корки
БАД	-	Биологически активная добавка
БВ	-	Балластные вещества
ВМ	-	Высокометилованный пектин
ВЭЖХ	-	Высокоэффективная эксклюзионная жидкостная хроматография
ГДТА	-	Гексаметилендиаминтетрауксусная кислота
ГК	-	Галактуроновая кислота
ДР	-	Динамический режим гидролиз-экстракции
ЖВ	-	Жировосковые вещества
КП	-	Корзинки подсолнечника
Кс	-	Количество свободных карбоксильных групп
Кэ	-	Количество этерифицированных карбоксильных групп
Лк	-	Лимонные корки
МГ	-	Микрогель
ММ	-	Молекулярная масса
ММР	-	Молекулярно-массовое распределение

Мн	-	Мандарин
НМ	-	Низкометилированный пектин
НС	-	Нейтральные сахара
ОС	-	Олигосахариды
ПВ	-	Пектиновые вещества
ПП	-	Протопектин
Пр	-	Персик
ПРЭ	-	Проточный электрохимический реактор
Рв	-	Ревень
РГ	-	Рамногалактуронан
Св	-	Свекловичный жом
СР	-	Статический режим гидролиз-экстракции
СРЗ	-	Среднее значение
СРОТК	-	Величина среднего отклонения
СЭ	-	Степень этерификации
Ткв	-	Тыква
ЦДТА	-	Циклогексан-транс-1,2-диаминотетрауксусная кислота
ЭАВ	-	Электроактивированная вода
ЭДТА	-	Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭХА	-	Электрохимическая активация
ЯВ	-	Яблочные выжимки

ЛИТЕРАТУРА

1. Henglein, F.A. Die Uron- und Polyuronsauren (Pektin und Alginsaure) / F.A. Henglein // Handbuch der Pflanzenphysiologie. - 1958. - V. VI. - P. 405-464.
2. Joslyn, M.A. The chemistry of protopectin: a critical review of historical data and recent developments / M.A. Joslyn // Adv. Food Res. - 1962. - № 11. - P. 1-25.
3. Оводов, Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность. / Ю.С. Оводов // Биоорганическая химия. - 1998. - Т. 24. - С. 483-501.
4. Endress, H.U. The Chemistry and Technology of Pectin / H.U. Endress // Ed. B.H. Walter. San Diego: Acad. Press. - 1991. - P. 251-268.
5. Food Polysaccharides and their Applications / A.G.J. Voragen, W. Pilnik, J.F. Thibault, [et all.] // Ed. Stephen A.M.N.Y. Marcel Dekker. - 1995. - P. 287-339.
6. Behall, K. Chemistry and Function of Pectins / K. Behall, S. Reiser // Eds M.L. Fishman, J.J. Jan. Washington. DC: Am. Chem. Soc. - 1991. - P. 248-265.
7. Schols, H.A. Pectins and their Manipulatio / H.A. Schols, A.G.J. Voragen // Eds G.B. Seymour, J.P. Knox Oxford: Blackwell Publ. - 2002. - P. 1-29.
8. Пектин и сырьевые ресурсы / Н.С. Карпович, Л.К. Теличук, Л.В. Донченко [и др.] // Пищевая промышленность. - 1981. - № 3. - С. 36-39.
9. Pectic-oligosaccharides from lemon peel wastes: production, purification and chemical characterization / B. Gomez, B. Gullon, R. Yanez [et all.] // J. Agric. Food Chem. - 2013. - Vol. 61. - P. 10043-10053.
10. High methoxyl pectin from dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peel / K. Kharidah Muhammad, N. I.M. Zahari, S.P. Gannasin [et all.] // Food Hydrocolloids. - 2014. - Vol. 42. - P. 289-297.
11. Production, characterization and isolation of neutral and pectic oligosaccharides with low molecular weights from olive by-products thermally treated /

A.L. Munoz, G.R. Gutierrez, F.R. Senent [et all.] // *Food Hydrocolloids*. - 2012. - Vol. 28. - P. 92–104.

12. Wefers, D. Neutral pectin side chains of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) contain long, partially branched arabinans and short galactans, both with terminal arabinopyranoses / D. Wefers, C.E. Tyl, M. Bunzel // *J. Agric. Food Chem.* - 2015. - Vol. 63. - P. 707-715.

13. Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality / T. Funamia, M. Nakaumaa, S. Ishiharaa [et all.] // *Food Hydrocolloids. Dietary Fibre and Bioactive Polysaccharides*. - 2011. - V. 25. - Issue 2. - P. 221–229.

14. Karts, Z. *Pectin Substances*. / Z. Karts/ - N.Y. - Lnd: Interscience Publ., 1951 - 267с.

15. Pectin cell biology and structural prospects for functional analysis / W.G.T. Willants, L.Mc. Cartney, W. Macki // *Plant Mol. Biol.* - 2001. - V.47. - P. 9-27.

16. Neill, M.A. *The Plant Cell Wall* / M.A. Neill, W.S. York // Ed. Rose J.K.C. Oxford: Blackwell Publ. Ltd. *Ann. Plant Rev.* - 2003. - Vol. 8. - P. 1-54.

17. Пектин. Тенденции научных и прикладных исследований. / И.Л. Новосельская, Н.Л. Воропаева, Л.Н. Семенова [и др.] // *Химия природн. соед.* - 2000. - № 1. - С.3-11.

18. Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II / P. Pellerin, T. Doco, S. Vidal [et all.] // *Carbohydr.Res.* - 1996. - Vol. 290. - № 2. - P. 183-197.

19. Оводов, Ю.С. Биогликаны и природные гликозиды как перспективные объекты биоорганической химии / Ю.С. Оводов // *Acta Naturae*. - Vol. 2. - № 2. (5). - 2010. - С. 29-37.

20. Characterisation of pectin subunits released by an optimized combination of enzymes / E. Bonnin, E. Dolo, A. Le Goff [et all.] // *Carbohydr. Res.* - 2002. - Vol. 337. - № 18. - P. 1687-1696.

21. Structural features of pectic polysaccharide from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels / Sun Yuanlin, W.C. Steve, Tang Jian [et all.] // *Carbohydrate Polymers*. - 2010. - Vol. 80. - P. 544-550.
22. Bedouet, B. Rapid quantification of O'acetyl and O'methyl residues in pectin extracts / B. Bedouet, B. Courtois, J. Courtois // *Carbohydr. Res.* - 2003. - Vol. 338. - № 4. - P. 379-383.
23. Ralet, M.C. Chromatographic study of highly methoxylated lime pectins deesterified by different pectin methylesterases / M.C. Ralet, E. Bonnin, J.F. Thibault // *J. Chromatogr. B.* - 2001. - Vol. 753. - № 1. - P. 157-166.
24. Ловкова, М.Я. Биосинтез и метаболизм алкалоидов в растениях / М.Я. Ловкова/ - М.: Наука, 1981. - 169с.
25. Arslan, N. Extraction of pectin from sugar beet pulp and intrinsic viscosity molecular weight relationship of pectin solutions / N. Arslan // *J. Food Sci. Tech.* - 1995. - Vol. 32. - № 5. - P. 381-385.
26. Ridley, B.L. Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling / B.L. Ridley, M.A. O'Neill, D. Mohnen // *Phytochem.* - 2001. - V. 57. - P. 929-967.
27. Iglesias, M.T. Extraction and characterization of sunflower pectin / M.T. Iglesias, J.E. Lozano // *J. food engineer.* - 2004. - V. 62. - № 3. - P. 215-223.
28. Vignon, M.R. Structural features of the pectic polysaccharides isolated from retted hemp bast fibres / M.R. Vignon, C. Garcia-Jaldon // *Carbohydr. Res.* - 1996. - Vol. 296. - № 1-4. - P. 249-260.
29. Renard, C.M.G.C. Structure of the repeating units in the rhamnogalacturonic backbone of apple, beet and citrus pectins / C.M.G.C. Renard, M.J. Crepeau, J.F. Thibault // *Carbohydr. Res.* - 1995. - V. 275. - № 1. - P. 155-165.
30. Isolation and structural characterization of a pectin homo and rhamnogalacturonan / Z.K. Mukhiddinov, D.Kh. Khalikov, F.T. Abdusamiev [et all.] // *Talanta.* - 2000. - V. 53. - № 1. - P. 171-176.

31. Structural features of a pectic arabinogalactan with immunological activity from the leaves of Dios - pyros kaki / J. Duan, X. Wang, Q. Dong, [et all.] // Carbohydr. Res. - 2003. - V. 338. - № 12. - P. 1291-1297.

32. Schols, H.A. Hairy (ramified) regions of pectins. Occurrence of pectic hairy regions in various plant-cell wall materials and their degradability by rhamnogalacturonase / H.A. Schols, A.G.J. Voragen // Carbohydr. Res. - 1994. - Vol. 256. - P. 83-95.

33. A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin / H.A. Schols, E.J. Bakx, D. Schipper [et all.] // Carbohydr. Res. - 1995. - Vol. 279. - № 27. - P. 265-279.

34. Different populations of pectic hairy regions occur in apple cell walls / H.A. Schols, E. Vierhuis, E.J. Bakx [et all.] // Carbohydr. Res. - 1995. - Vol. 275. - № 2. - P. 343-360.

35. The backbone of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan-I is cleaved by an endohydrolase and an endolyase / P. Azadi, M.A. O'Neill, C. Bergmann [et all.] // Glycobiology. - 1995. - Vol. 5. - P. 783-789.

36. Structural characterization of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II: evidence for the backbone location of the aceric acid-conta. / S. Vidal, T. Doco, P. Williams [et all.] // Carbohydr. Res. - V. 326, P. 227-294.

37. Aldington, S. Rhamnogalacturonan-II-a biologically-active fragment / S. Aldington, S.C. Fry // J. Exper. Bot. - 1994. - Vol. 45. - P. 287-293.

38. Perez, S. The three-dimensional structures of the pectic polysaccharides / S. Perez, K. Mazeau, C. Herve du Penhoat // Plant Physiol. Biochem. - 2000. - Vol. 38. - P. 37-55.

39. Kobayashi, M. Two chains of rhamnogalacturonan-II are cross-linked by borate-diol ester bonds in higher plant cell walls / M. Kobayashi, T. Match, J. Azuma // Plant Physiol. - 1996. - Vol.110. - № 3. - P. 1017-1020.

40. Loomis, W.D. Chemistry and biology of boron / W.D. Loomis, R.W. Durst // Bio Factors. - 1992. - Vol. 3. - P. 229-239.

41. Kindel, P.K. Solubilization of pectic polysaccharides from the cell walls of *Lemna minor* and *Apium graveolens*. / P.K. Kindel, L. Cheng, B.R. Ade // *Phytochem.* - 1996. - Vol. 41. - № 3. - P. 719-723.
42. Structural studies of the pectic polysaccharide from duckweed *Lemna minor* L. / V.V. Golovchenko, R.G. Ovodova, A.S. Shashkov [et all.] // *Phytochem.* - 2002. - № 1. - P. 89-97.
43. Aspinall, G.O. Gums and Mucilages / G.O. Aspinall // *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* - 1969. - Vol. 24. - P. 333-379.
44. Sakamoto, T. Analysis of structure of sugar-beet pectin by enzymatic methods. / T. Sakamoto, T. Sakai // *Phytochem.* - 1995. - Vol. 39. - № 4. - P. 821-823.
45. Masuelli, M.A. Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties / M.A. Masuelli // *International Journal of Biological Macromolecules.* - 2011. - Vol. 48. - № 2. - P. 286-291.
46. Gómez-Ordóñez, E. Molecular weight distribution of polysaccharides from edible seaweeds by high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) / E. Gómez-Ordóñez, A. Jiménez-Escrig, P. Rupérez // *Talanta.* - 2012. - Vol. 93. - P. 153–159.
47. Шелухина, Н.П. Научные основы технологии пектина. / Н.П. Шелухина. - Фрунзе: Илим, 1988. - 168 с.
48. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2000. - 256 с.
49. Schepetkin, I.A. Botanical polysaccharides: Macro- phage immunomodulation and therapeutic potential / I.A. Schepetkin, M.T. Quinn // *International Immunopharmacology.* - 2006. - Vol. 6. - № 3. - P. 317-333.
50. BeMiller, J.N. Chemistry and Function of Pectins / J.N. BeMiller // Eds. M.L. Fishman, J.J. Jen. Washington, D.C.: Am Chem. Soc. - 1986. - P. 2-12.
51. Цапаева, О.В. Выделение, структурная идентификация и химическая модификация пектиновых веществ растения амарант и некоторых мо-

дельных соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Цепяева О.В. - Казань, 2000. - 20 с.

52. Миндубаев, А.З. Выделение и структурная идентификация амарантина, сквалена и полисахаридов из новых сортов растений рода *Amaranthus* L. Химическая модификация пектиновых полисахаридов : автореф. дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.03 / А.З. Миндубаев. - Казань, 2005. - 24 с.

53. Минзанова, С.Т. Научные основы и технологические аспекты комплексной переработки фитомассы амаранта для получения пектиновых веществ и белковых изолятов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 03.00.23 / С.Т. Минзанова. - Казань, Казань, 2000. - 22 с.

54. 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.

55. Шелухина, Н.П. Научные основы технологии пектина. / Н.П. Шелухина - Фрунзе: Илим, 1988. - 168 с.

56. Свойства пектиновых веществ / Л.В. Донченко [и др.] / Киев: Знание, 1992. - 33 с.

57. 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.

58. Шелухина, Н.П. Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные. / Н.П. Шелухина, З.Д. Ашубаева, Г.Б. Аймухамедова - Фрунзе: Илим, 1970. - 72 с.

59. Хенглейн, Ф. Пектины / Ф. Хенглейн // Биохимические методы анализа растений. - изд. Иностранная литература, - 1960. - С. 280-323.

60. Басамаков, Д. Определение скорости желирования низкоэтерифицированного пектина / Д. Басамаков // Хранительна пром. - 1986. - Т. 25. - № 3. - С. 22.
61. Black, A. The grading of Iowester Pectin for use in dessert gels II / A. Black, C.I.B. Smit // J. Food Sci. - 1982 - Vol. 37. - P. 726-729.
62. Schuttz, T. Determination of the degree of esterification of pectin II Methods in Carbohydr. / T. Schuttz // Chem. - 1985. - Vol. 5. - P. 189-193.
63. Pectic substances: changes in soft ana fira tomato cuiti-vars and in oon-rA.peniog mutants / D. Malie-Aradt, S. Bitii, Y. Mizrafal [et all.] // Hortia. Gci. - 1985. - Vol. 5. - P. 111-116.
64. Sewer-Lewandowska, B. Badania nad wa-runkanie zelowania pectin niskometylowanychi II / B. Sewer-Lewandowska, A. Zdsiennicki, D. Zdsiennicka // Pr. Just. I lab bad prezem spoz. - 1992. - Vol. 22. - № 4. - S. 483-502.
65. Басамаков, Д. Определение скорости желирования низкоэтерифицированного пектина / Д. Басамаков // Хранительна пром. - 1986. - Т. 25. - № 3. - С. 22.
66. Lauge, D. Probleme der Gelierung von niederverestertem Apfelpektin unter Bedingungen der Praxis II / D. Lauge, W. Bock, K. Tanfel // Erhahrungsforschung. - 1985. - Bd. 10. - № 1. - S. 1-13.
67. Harvey, B.G. Gels-with special reference to pectin gels. II / B.G. Harvey // Soc. Chem. Industr. - 1980. - № 7. - P. 29-63.
68. Kim, W.J. Effect chemical composition on compressive mechanical properties of low ester pectin gels II / W.J. Kim, V.N.M. Rao, C.J.B. Smit. // J. Food Science. - 1988. - Vol. 43. - №2. - P. 572-575.
69. Carac characterization of pectin gelation under conditions of law water activity by circular dichroism, competitive inhibition and mechanical properties. / E.B. Morris, M.J. Gidley, E.J. Murray [et all.] // Intern. J. Biol. Macromolec. - 1980. - V. 2. - P. 327-3.

70. Kohn, R. Ion binding on polyuronates - alginate and pectin / R. Kohn // *Pure Appl. Chem.* - 1975. - Vol. 42. - P. 371-397.

71. Rees, D.A. *Biochemistry of Carbohydrates*. P.1. Butterworths / D.A. Rees // In M.T.P. *International Review of Sci. Biochemistry Series*. London and University Park Press, Baltimore, MD. - 1975. - Vol. 5. - P. 165.

72. Rees, D.A. Polysaccharide shapes and their interactions - some recent advances / D.A. Rees // *Pure Appl. Chem.* - 1981. - Vol. 53. - № 1. - P. 1-14.

73. Rees, D.A. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels / D.A. Rees, E.J. Welsh // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* - 1977. - Vol. 16. - № 4. - P. 214-223.

74. In *Aggregation Processes in Solution*. / E.R. Morris [et all.] - Amsterdam, Elsevier Sci Publishing Co., 1983. - 549 p.

75. Cesaro, A. Interaction of divalent-cations with polyuronates / A. Cesaro, F. Delben, S. Paoletti // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1988. - Vol. 84. - № 8. - P. 2573- 2584.

76. Smidsroed, O. Dependence upon the gel-sol state of the ion-exchange properties of alginates / O. Smidsroed, A. Haug // *Acta Chem. Scand.* - 1972. - Vol. 86. - № 5. - P. 2063-2074.

77. Gyurcsik, B. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. / B. Gyurcsik, L. Nagy // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. - Vol. 203. - № 1. - P. 81-149.

78. Динамика содержания свинца при получении пектина из топинамбура / В.И. Баевская, Л.Д. Бобровник, О.М. Полубрик [и др.] // *Хранение и переработка сельхозсырья*. - 1998. - № 7. - С. 53-54.

79. 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.

80. 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.

81. Контроль содержания и миграции тяжелых металлов в производстве пектина и пектинопродуктов / О.А. Худайкулова, И.А. Крапивницкая, И.С. Гулый [и др.] // Изв. вузов. Пищевая технология. - 1999. - № 5-6. - С. 87-89.

82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. Свойства и строение галактуроновой кислоты в технологии производства пектинов / Л.С. Дегтярев, М.П. Купчик, Л.В. Донченко [и др.] // Изв. вузов. Пищевая технология. - 2002. - № 4. - С. 15-18.

86. Neukom, H., Amado R., Pfister M. / Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Pektinstoffe. / H. Neukom, R. Amado, M. Pfister // Lebensmitt.-Wiss. Technol. - 1980. - № 1. - P. 1-6.

87. Тамова, М.Ю. Связывающая способность пектина по отношению к свинцу и никелю в различных условиях / М.Ю. Тамова, Г.М. Зайко // Изв. вузов. Пищ. технол. - 1996. - Вып. 1-2. - С. 31-32.

88. Донченко, Л.В. Физико-химические свойства пектинов из различных видов растительного сырья / Л.В. Донченко, Л.Ю. Калайциди // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1998. - Вып. 1. - С. 34-35.

89. Донченко, Л.В. Исследование комплексообразующей способности пектина, полученного из корзинок подсолнечника. / Л.В. Донченко, И.В. Сობоль: материалы I конференции Северо-Кавказского региона «Современные достижения биотехнологии». - Ставрополь, 1995. - С. 21.

90. Ильин, Л.А., Медопект - добавка к пище на основе пектинов: медико-биологические свойства / Л.А. Ильин, А.А. Иванов: материалы II Международного симпозиума «Питание и здоровье. Биологические добавки к пище». - Москва, 1996. - С. 57.

91. Влияние последовательного кислотного и ферментативного гидролиза на структуру и антиоксидантную активность пектинов / Н.Я. Михалева, М.Ф. Борисенков, Е.А. Гюнтер [и др.] // Химия растительного сырья. - 2010. - №3. - С. 29-36.

92. Экспериментальное исследование противовоспалительного и анальгезирующего действия некрахмального полисахарида пектата кальция / Л.А. Ефимова, С.Г. Крылова, Е.П. Зуева [и др.] // Экспериментальная и клиническая фармакология. - 2010. - № 4. - С.23-26.

93. Ковалев, В.В. Исследование кислотного гидролиза высокоэтерифицированного и низкоэтерифицированного пектинов / В.В. Ковалев, Е.А. Колленченко, К.Е. Макарова // Тихоокеанский медицинский журнал. - 2010. - № 2. - С. 62-66.

94. Fishman, M.L. The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM / M.L. Fishman, P.H. Cooke // Carbohydr. Res. - 2009. - Vol. 344. - P. 1792-1797.

95. Pectic polysaccharides from mature orange (*Citrus sinensis*) fruit albedo cell walls: Sequential extraction and chemical characterization / I. Prabasari, F. Pettolino, M.L. Liao [et all.] // Carbohydrate Polymers. - 2011. - Vol. 84. - № 1. - P. 484-494.

96. Piriya-prasarth, S. Flocculating and suspending properties of commercial citrus pectin and pectin extracted from pomelo (*Citrus maxima*) peel / S. Piri-

yaprasarth, P. Sriamornsak // Carbohydrate Polymers. - 2011. - Vol. 83. - №2. - P. 561-568.

97. Braddock, R.I. Pectin content of Meyer lemon / R.I. Braddock, P.G. Grandall, I.W. Kesterson // J. Food Sci. - 1976. - Vol. 41. - № 6. - P. 1486.

98. Фишман, Г.М. Физико-химические характеристики пектиновых веществ цитрусовых плодов / Г.М. Фишман // Субтропические культуры. - 1977. - № 1- 2. - С. 105-107.

99. Fuertes, P.C. Pectin content of by products from the Spanish citrus-fruit industry / P.C. Fuertes, I.J. Royo // Ion. - 1954. - № 14. - P. 455-457.

100. Донченко, Л.В. Разработка и интенсификация технологических процессов получения пектина из свекловичного и других видов сырья : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.01 / Донченко Л.В. - Киев., 1990. - 360 с.

101. Ободович, А.Н. Получение пектинового концентрата из отходов производства цитрусовых настоев / А.Н. Ободович, Н.М. Самопал // Электротехнология пектиновых веществ: тезисы. докл. 3 научн.-технич. семинара. - К., - 1992. - С. 41-42.

102. Ширко, Т.С. Пектиновые вещества яблок Белоруссии / Т.С. Ширко, Л.М. Ярохович // Консервн. и овощесуш. пром. - 1983. - № 5. - С. 34-35.

103. Massiot, P. Pectins from different tissue zones of apple: characterization and enzymatic hydrolysis / P. Massiot, A. Baron, J.F. Drilleau // Pectins and pectinases: proceedings of an International symposium. Wageningen, - Netherlands, 1996. - P. 577-582.

104. Трибунская, А.Я. Содержание пектина в яблоках северных сортов. / А.Я. Трибунская // Пищ. технол. - 1964. - № 5. - С. 24-27.

105. Зайко, Г.М. Содержание пектина в плодах, овощах, и продуктах их переработки (обзор) / Г.М. Зайко, И.А. Гайворонская, В.А. Хадкевич // Рук. деп. в редкол. журн. Пищ. технол. - 1989. - № 1793. - С. 17.

106. Моисеева, В.Г. Физико-химические свойства пектинов яблок Кубани / В.Г. Моисеева, В.Ю. Бархатов // Пищ. технол. - 1972. - № 3. - С. 34-36.

107. Симхович, Е.Г. Разработка технологии пектинового концентрата и его производных : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.01 / Симхович Е.Г. - К., 1992. - 295 с.
108. Гапоненков, Т.К. О распределении пектиновых веществ в корне сахарной свеклы / Т.К. Гапоненков // Сахарн. свекла. - 1956. - № 10. - С. 36-37.
109. Фремель, А.Б. Использование отходов свекловичного производства / Фремель А.Б. - М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1963. - 115 с.
110. Хужоков, Ж.Д., Парфененко В.В. Производство и применение пектина (опыт Нальчикской кондитерской фабрики) / Ж.Д. Хужоков, В.В. Парфененко - Нальчик, 1961. - 111 с.
111. Литвак, И.М. Изучение технологических условий получения пищевого пектина из жома / И.М. Литвак, М.И. Баранов // Тр. Киевского технол. инст. пищ. пром. - 1959. - Вып. 21. - С. 16-19.
112. Парфененко, В.В. Усовершенствование технологии производства пектина из свекловичного жома : автореф. дис. ... канд. техн. наук. / В.В. Парфененко. - М., 1969. - 32 с.
113. Гапоненков, Т.К. О пектиновых веществах подсолнечника / Т.К. Гапоненков, З.И. Проценко // Ж. прикл. хим. - 1956. - Т. 29. - № 9. - С. 1444 - 1447.
114. Абдуразакова, С.Х. Пектинсодержащее сырье Узбекистана для производства пищевого пектина / С.Х. Абдуразакова, А.С. Темирходжаев // Тр. Ташкент. политехн. ин-та. - 1973. - Вып. 107. - С. 92-94.
115. Арифходжаев, Х.А. Особенности подготовки сырья для производства пектина из отходов хлопководства / Х.А. Арифходжаев // Тез. докл. III-го н.-т. сем. «Электротехнология пектиновых веществ». - Киев, 1992. - С. 63.
116. Балтага, С.В. Технологическая схема производства пектина из кормового арбуза / С.В. Балтага М.С. Гримпель, В.В. Арасимович: тр. Молд. НИИ орош. землед. и овощеводства. - 1961. -Т.3. - С. 240-247.

117. Кондратенко, В.В. Биохимическое обоснование технологии пектиновых веществ из тыквы : дис. ... канд. техн. наук : 03.00.04 / В.В. Кондратенко - Краснодар, 1999. - 250 с.

118. Рустамбекова, Г.У. Сравнительная характеристика пектинов различного сырья / Г.У. Рустамбекова, Д.Т. Мирзарахметова, С.Х. Абдуразакова // Виноград. и винод. - 1992. - №1-2. - С. 72-74.

119. Ярцева, Н.А. Характеристика пищевых пектинов из коры хвойных пород Сибири / Н.А. Ярцева, Г.В. Пермякова, Р.А. Степень // Продовол. корм. ресурсы лесов Сибири. - Красноярск, 1983. - С. 144.

120. Фишман, Г.М. Производство пектина из плодовой мякоти тунга / Г.М. Фишман, В. Джабуа: тр. Груз. НИИ пищ. пром. - 1971. - Т. 5. - С. 85-87.

121. Pruthi, I.S. A study of factors affecting the recovery and quality of pectin from guav / I.S. Pruthi, K.K. Mookerji, G. Lal // Indian Food Packer. - 1960. - Vol. 14. - № 7. - P. 7-19.

122. Srirangarajan, A.N. Characterisation of mango peel pectin / A.N. Srirangarajan, A.J. Shrikhande // J. Food Sci. - 1977. - Vol. 42. - № 1. - P. 289-290.

123. Ковалев, В.В. Использование морской травы зостеры для получения низкоэтерифицированного пектина / В.В. Ковалев, А.А. Артюхов, Ю.Н. Лоенко: сб. тез. докл. регион. конф. Сибири и Дал. Вост. «Перспективы развития малотоннаж. химии». - Красноярск. - 1989. - С. 143.

124. Datta, R.K. Pectin extraction from fruits and vegetables / R.K. Datta // Ins. Horticulture. - 1987. - Vol. 11. - № 2. - P. 15-17.

125. Лебедев, Е.И. Комплексное использование сырья в пищевой промышленности / Е.И. Лебедев - М.: Легкая и пищевая пром-ть., 1982. - 238 с.

126. Белова, С.М. Пектин из льна и его отходов / С.М. Белова, Г.Т. Игнатьева, Л.В. Донченко // Научные и практические пути решения проблемы производства пектина: тез. докл. I Всерос. н.-т. сем. - Краснодар, 1994. - С. 46.

127. Кукта, Е.П. Пектиновые вещества эфиромасличных культур. Выделение и характеристика пектина *Rosa canina*. Выделение и характеристика пектина *Salvia sclarea* / Е.П. Кукта, В.Я. Чирва, Г.Н. Шадрин // Хим. природн. соед. - 1979. - № 2. - С. 220-222.

128. Мохначев, И.Г. Технологические аспекты углубленной переработки табачных отходов / И.Г. Мохначев, Л.И. Давиденко // Пищевая технология. - 1998. - Т.1. - С. 40-43.

129. Ray, B. Polysaccharides from *Enteromorpha compressa*: Isolation, purification and structural features / B. Ray // Carbohydrate Polymers. - 2006. - Vol. 66. - № 3. - P. 408-416.

130. Capek, P. Water-soluble polysaccharides from *Salvia officinalis* L. possessing immunomodulatory activity / P. Capek, V. Hribalova // Phytochemistry. - 2004. - Vol. 65. - № 13. - P. 1983-1992.

131. Comparative study of the cell wall composition of broccoli, carrot, and tomato: Structural characterization of the extractable pectins and hemicelluloses Carbohyd / K. Houben, R.P. Jolie, I. Fraeye [et al] // Res. - 2011. - Vol. 346. - № 9. - P. 1105-1111.

132. Pectins from *Canna edulis* Ker residue and their physicochemical characterization / J. Zhang, Z.W. Wang, W.J. Yu [et al] // Carbohydrate Polymers. - 2011. - Vol. 83. - № 1. - P. 210-216.

133. Chemical haracterization of pectin from green tea (*Camellia sinensis*) / J.P. Ele-Ekouna, C. Pau-Roblot, B. Courtois [et al] // Carbohydrate Polymers. - 2011. - Vol. 83. - № 3. - P. 1232-1239.

134. Arslan, N. Extraction of pectin from sugar-beet pulp and intrinsic viscosity molecular weight relationship of pectin solutions / N. Arslan // J. Food Sci. Tech. - 1995. - Vol. 32. - № 5. - P. 381-385.

135. Карпович, Н.С. Пектин из свекловичного сырья. / Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, А.Б. Матвиенко // Сырье и материалы. Пищ. пром-ть. - 1990. - Вып. 3. - С. 54-55.

136. Патент Японии N 50-41641, кл. C 08 B 37/06, A 23 L 1/0524 Process for producing crude pectin through ion exchange / Graves, F. Appl. WO 94/22 920, IPC5 C08B37/06, C07H1/00. PCT/US 94/03500; 13.10.1994., publ., 1995.

137. Pat. US 5364851, IPC5 C08B37/06 Process for producing crude pectin through ion exchange / Graves, F.; publ. 11.10.1994.

138. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural by-products and their structural/ rheological characterization / B. Min, J. Lim, S. Ko [et all] // *Bioresource Technology*. - 2011. - Vol. 102. - № 4. - P. 3855-3860.

139. Метлицкий, Л.В. Биохимия плодов и овощей. / Л.В. Метлицкий - М: Экономика, 1970. - 271 с.

140. Пектин: его свойства и производные / И.С. Гулый, Л.В. Донченко, Н.С. Карпович [и др.] // *Обзорная информация*. Сер. 14. М.: Агрони-ИТЭИПП. - 1992. - Вып.6. - С. 1-56.

141. Василенко, З.В. Плодоовощное пюре в производстве продуктов. / З.В. Василенко, В.С. Баранов - М.: Агропромиздат, 1987. - 123 с.

142. Сапожникова, Е.В. Пектиновые вещества плодов. / Е.В. Сапожникова - М.: «Наука», 1965. - 182 с.

143. Влияние температуры на экстрагирование пектина / Л.В. Донченко, В.В. Нелина, Н.С. Карпович [и др.] // *Пищевая промышленность*. - 1988. - №6. - С. 31.

144. Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid-hydrolysis / J.F. Thibault, C.M.G.C. Renard, M.A.V. Axelos [et all] // *Carbohydr. Res.* - 1993. - Vol. 238. - P. 271-286.

145. Vriesmann, L.C. / Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology / L.C. Vriesmann, R.F. Teyfilo, C.L. de O. Petkowicz // *Carbohydrate Polymers*. - 2011. - Vol. 84. - № 4. - P. 1230-1236.

146. Перспективы производства и применения пектиновых веществ / М.Н. Дадашев, Я.А. Вагидов, Д.А. Шихнебиев [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2000. - №9. - С. 46-50.

147. Мираимиев, Р.П. Некоторые особенности пектинов из различного сырья / Р.П. Мираимиев, Ю.Т. Ташпулатов, Л.Н. Семенова, [и др.] – Ташкент: НИИ химии и технологии хлопк. целлюлозы, 1991. - 18 с. - Деп. в УзНИИНТИ 21.11.91. №1516.

148. King, K. Pectin: an Untrapped natural resource: / K. King // Food Sci. and Technol. Today. - 1993. - №3. - С. 147-152.

149. Caudrova, J. K problematice dusicnanu v pektinu / J. Caudrova, J. Kusta // Prumpotravin. - 1992. – Т. 43. - №10. - С. 443-445.

150. Kong, Z.Z.Z.-dong Zhengzhou liangski xueyang xuebao / Z.Z.Z.-dong K., Z.-tan Chen // J. Zhengzhou Groin Coll. - 2000. – Т. 21, № 2. - С. 11-15.

151. Пат. 2051594 Российская Федерация, МКИ 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.; Григор В.Ф.; Пулатов А.А; Пучков А.С. - № 5051950/13; заяв. 13.07.1992; опубл. 10.01.1996.

152. Пат. 2170520 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524. Способ производства экстракта и пектина из элеутерокока / заявитель и патентообладатель ООО «Комп. по произв. спец. продуктов питания «Динкома». - № 97108997/13; заявл. 22.05.1997; опубл. 20.07.2001.

153. Заявка № 97101050/13 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из яблочных выжимок / Авчиева П.Б., Минченко Т.В.; заявл. 24.01.1997.

154. Пат. 2110187 Российская Федерация, МКИ А 23 L 1/0524, С 08 В 37/06. Способ получения пектина из яблочных выжимок / Авчиева П.Б., Минченко Т.В.; заявитель и патентообладатель Государственный научно-

исследовательский институт биосинтеза белковых веществ. - № 97101050/13; заявл. 24.01.1997; опубл. 10.05.1998.

155. Пат. 2115335 Российская Федерация, МКИ А 23 L 1/0524. Способ получения пектина / Васькина В.А., Горячева Г.Н., Волгин В.Д. [и др.]; заявитель и патентообладатель Васькина В.А., Горячева Г.Н., Волгин В.Д., Желябин А.А., Левданская В.В. - № 9400025/13; заявл. 04.01.1994; опубл. 20.07.1998.

156. Изучение физико-химических свойств и состава активированных пектинов, полученных кислым гидролизом овощного сырья / В.С. Житникова, Ю.А. Седов, Н.В. Климова [и др.] // Качество жизни населения - основа и цель экономической стабилизации и роста: труды международной научной конференции. - Орел, 1999. - С. 187.

157. Особенности экстракции пектина из хлопковой створки / Х.Т. Саломов, Х.А. Арифходжаев, Б.Д. Турбаев [и др.] // Пищевая промышленность. - 1992. - № 12. - С. 19-20.

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

159. 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.

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

161. Особенности экстракции пектина из хлопковой створки / Х.Т. Саломов, Х.А. Арифходжаев, Б.Д. Турбаев [и др.] // Пищевая промышленность. - 1992. - № 12. - С. 19-20.

162. Пат. 2070890 Российская Федерация, МКИ 6 С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Вислов В.Г., Горохов Б.В., Переверзев А.А. [и др.]; за-

явитель и патентообладатель Вислов В.П.; Горохов Б.В.; Переверзев А.А.; Персов М.Д. - № 93046043/04; заявл. 29.09.1993; опубл. 27.12.1996.

163. 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.

164. 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.

165. 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.

166. Исследование кинетики гидролиза протопектинов растительного сырья в кислой среде / Житникова В.С., Иванова Т.Н., Седов Ю.А. [и др.] // Потребительская кооперация на пороге третьего тысячелетия: материалы науч.-практич. конф. - Белгород, 1999. - С.91-99.

167. Сравнительная характеристика пектина из различного растительного сырья / Х.Т. Саломов, Н.Ш. Кулиев, Ш.С. Хикматова [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2000. - № 12. - С.70-71.

168. Пат. 2140927 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524. Способ получения пектина из корзинок подсолнечника / Соболев И.В., Донченко Л.В., Родионова Л.Я.; заявитель и патентообладатель Кубанский государственный аграрный университет. - № 96121115/13; заявл. 22.10.1996; опубл. 10.11.1999.

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

170. Пат. 5567462 США, МПК 6 А 23 L 1/6, 1/0524, 1/308, 1/025. Pectocellulosic product from whole citrus peel and other materials / Ehrlich Robert M.;

заявитель и патентообладатель Sanofi Bio-Ind. - № US 08/231,626; заявл. 22.04.1994; опубл. 22.10.1996.

171. А.С. СССР. № 577212, У 577212, кл. С 08 В 37/06, 1977. Способ получения пектина из яблочных выжимок / Погребная В.А., Алтуньян М.К., Улитин О.А. [и др.]; заявл. № 4108413/30-13 от 12.06.1986; опубл. 30.05.1988.

172. Пат. Российская Федерация № 2051594, МПК 6, А 23 L1/0524. Способ получения пектина из растительного сырья / Архипов Х.Н., Турожаев М.Т., Крайнов В.И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Архипов Х.Н., Турожаев М.Т., Крайнов В.И. [и др.]. - № 5051950/13; заяв. 13.07.1992; опубл. 10.01.1996.

173. Пат. 2004549 Российская Федерация, МПК 5 С 08 В37/06. Способ получения пектина / Кайшева Н.Ш., Компанцев В.А., Щербак С.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Пятигорская государственная фармацевтическая академия. - № 5018700/05; заяв. 22.07.1991; опубл. 15.12.1993.

174. 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.

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

176. Экстрагирование пектиновых веществ амаранта в суперкавитирующем аппарате роторно-пульсационного типа / Н.А. Соснина, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1999. - Т. 6. - С. 32-35.

177. Enzymatic and chemical degradation of some industrial pectins. / Т.Р. Kravtchenko, М. Penci, А.Г. Voragen [et all] // Carbohydr. Polym. - 1993. - Vol. 20. - P. 195-205.

178. Голубев, В.Н. Пектин: химия, технология, применение / В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина - М.: Издательство АТН РФ, 1995. - 387 с.

179. Пат. 2190624 Российская Федерация, МПК 7, С 08 В37/06, А 23 L1/0524 Способ получения пектина / Коновалов А.И., Миронов В.Ф., Соснина Н.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, ООО «Валида», ЗАО «Форсат-Ф», И.Ф.Ф. Инвестментс Лимитед. - № 98112429/04; заяв. 24.06.1998; опубл. 10.10.2002.

180. Effects of low hydro- static pressure and moderate heat on texture, pectic substances and color of carrot. / M.S. Islam, N. Igura, M. Shimoda [et all] // Eur. Food Res. Technol. - 2003. - Vol. 217. - № 1. - P. 34-38.

181. 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.

182. 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.

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

184. Заявка 93030671/13 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524. Способ получения пектина / Бакирь В.Д., Сычева Г.М., Усачева В.Г.

185. 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. [и др.]; заявитель и патентообладатель Нелина В.В, Донченко Л.В. - № 94004112/13; заяв. 08.02.1994; опубл. 27.05.1997.

186. 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.

187. Шишина, Н.И. Использование активированной воды в производстве яблочного пектинового полуфабриката / Н.И. Шишина, Э.С. Гореньков // Электрохим. активация в мед., пром-ти: тез. докл. Всерос. конф. 20-22 декабря, 1994. 4.2. - М., 1994. - С.28-29.

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

189. А.С. 1713249 СССР, МКИ 6 С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Мгебришвили Т.В., Медведев О.К., Скаковский Р.Ф. [и др.]; заяв. № 4498265/05.

190. Пат. 2050794 Российская Федерация, МКИ 6 А 23 L 1/0524. Способ получения жидкого пектинсодержащего продукта / Нелина В.В., Костенко Г.И., Рубинов С.Р. [и др.]; заявитель Межреспубликанская межведомственная научно-производственная ассоциация «Пектин»; патентообладатель Нелина В.В.; Костенко Т.И.; Рубинов С.Р.; Крапивницкая И.А.; Карпович Н.С.; Донченко Л.В. - № 5015658/13; заяв. 08.07.1991; опубл. 27.12.1995.

191. Экологические аспекты технологии пектина / А.А. Кочеткова, К.А. Калунянц, И.Н. Нестерова [и др.] // Пищевая промышленность. - 1991. - № 7. - С. 56-59.

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

193. 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.

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

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

196. Использование грибной пектинэстеразы для получения яблочного пектина / В.Н. Ежов, Е.Г. Сони́на, Г.Н. Тана́шук [и др.] // Виноград и вино России. - 2000. - № 3. - С. 46-47.

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

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

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

200. Пат. 2095372 Российская Федерация, МКИ 6С 08 В37/06. Способ получения пектина / Шишина Н.И.; Гореньков Э.С.; Киселева Л.В.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности. - № 95116200/04; заяв. 19.09.1995; опубл. 10.11.1997.

201. 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.

202. Соколов, С.М. Интенсификация процесса получения пектина с помощью ферментных препаратов / СМ. Соколов, М.В. Чернет, Я.П. Замойтало́ва: тез. докл. 8 конф. мол. уч. и спец. посвящ. 60-летию обр-я Москов. технол. ин-та пищ. пром-ти. - М., 1991. - С. 1.

203. 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.).

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

205. The application of bacterial enzymes for extraction of pectin from pumphin and sugar beet / A.V. Matora, V.E. Korshunova, O.G. Shkodina [et all] // Food Hydrocolloids. - 1995. - G. №1. - С. 43-46.

206. Ильина, И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. / И. А. Ильина - Краснодар, 2001. - 312 с.

207. Филлипова, В.Е. Получение очищенной пектинэстеразы и пектинов пониженной степени этерификации / В.Е. Филлипова, Т.П. Широчкина, Е.А. Бетева // Химические превращения пищевых полимеров: тез.док. Всесоюз. конф.-и.- Светлогорск, Калининград, 1991. - С.62.

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

209. Geles de pectina de bajo metoxilo modificadas enzimatecamente / C.G. Correa, J. Rodriguez, C.N. Aguilar [et all] // Rev. Soc. guim. Mex. - 1999. - 43, № 1. - С. 15-17.

210. Нетрусов, А. И. Практикум по микробиологии / Нетрусов А. И. – М.: Академия, 2005. - 607с.

211. Enzymic lysis of pectic substances in cell walls: some implications for fruit juice technology/ A.G.J. Voragen, H.A. Schols, A.I. Siliha [et all] // Chemistry and functions of pectins. - 1986. - P. 231-247.

212. Гребешкова, Р.Н. Эффективность ферментативного гидролиза в технологии получения пектина / Р.Н. Гребешкова, Г.Л. Виноградова, А.Г. Гношенко // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1996. - № 1. - С. 34-35.

213. А.С. № 467732 СССР Способ производства пектина, МПК 3 А 23 L1/04 / Нахмедов Ф.Г., Фрумкин М.А., Калунянц К.А. [и др.]; опубл. 25.04.1975. - Бюл. № 15.

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

215. Гидроакустические аппараты при переработке растительного сырья / В.Н. Голубев, А.А. Гаджиева, В.В. Кожухарь [и др.] // Пищевая промышленность. - 1992. - № 7. - С. 11-12.

216. 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.

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

218. 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.

219. Пат. 2066962 Российская Федерация, МПК 6 А 23 L 1/0524, С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Голубев В.Н.; заявитель и патентообладатель Голубев В.Н. - № 96103238/13; заяв. 23.02.1996; опубл. 27.09.1996.

220. Механический способ выделения пектиновых веществ / А.М. Богус, М.Ю. Яхутль, Е.П. Запорожец [и др.] // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. - 1999. - № 1. - С. 79-80.

221. 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.

222. Заявка № 95110254 Российская Федерация, МКИ 6 С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Запорожец Е.П., Тлехурай Г.Н., Богус А.М. [и др.]; заяв. 16.06.95, опубл. 20.04.97.

223. Экстрагирование пектина из растительного сырья в гидродинамическом аппарате / Р.И. Шаззо, А.М. Богус, Е.П. Запорожец [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1996. - № 1. - С. 13-14.

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

225. Экстрагирование пектиновых веществ амаранта в суперкавитирующем аппарате роторно-пульсационного типа / Н.А. Соснина, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1999. - № 6. - С. 32-35.

226. А.С. 1666458 СССР, МПК 5 С 08 В 37/06 Способ получения пектина / Нехай Р.Ю., Гонтарь Б.И., Донченко Л.В. [и др.]; заявл. №4655353/05; заявл. 27.02.89; опубл. 30.07.91; бюл. №28.

227. 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 / Нехай Р.Ю., Бжемухов Б.М., Гонтарь Б.И. [и др.]; № 4842486/13; заявл. 03.05.1990; опубл. 30.12.1993; бюл. № 48-47.

228. Пат. 2176647 Российская Федерация, МПК 7 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524. Способ получения пектина / Муринцев А.А., Муринцев А.А.; заявитель и патентообладатель Муринцев А.А., Муринцев А.А. - № 98114966/04; заявл. 27.07.1998; опубл. 10.12.2001.

229. А.С. 1675303 СССР, МПК 5 С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Васькина В.А., Ширин Н.И., Кузнецова Л.В. [и др.] - № 4749758; заявл. 16.10.1989; опубл. 07.09.1991; бюл. № 33.

230. Kitagawa, Y. Isolation of β -galactosidase fractions from Japanese pear: activity against native cell wall polysaccharides / Y. Kitagawa, Y. Kanayama, S. Yamaki // *Physiologia Plantarum*. - 1995. - Vol. 93. - № 3. - P. 545-550.

231. Арифходжаев, Х.А. Особенности подготовки сырья для производства пектина из отходов хлопководства / Х.А. Арифходжаев // *Электротехнология пектиновых веществ: тез. докл. III-го науч.-техн. сем.* - Киев, 1992. - С. 63.

232. Голубев, В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение./ В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина - М., 1995. - 390 с.

233. Пат. U.S. 5627269 США, В 01 D11/02, С 08 В 37/06, С 07 В 63/00, С 08 В 37/00. Process for the extraction of soluble polysaccharides Application / Herak D.C., Noglen J.J.; заявитель и патентообладатель Hercules Incorporated - US 08/264,107; заявл. 06.05.1997; опубл. 22.06.1994.

234. Пат. U.S. 2586407 США, С 08 В 37/00. Process for the extraction of pectic substances from vegetable matter / Basil A.A., Conrad L.W.; заявитель и патентообладатель P Chemical Company Ltd As; заявл. 07.04.1949; опубл. 19.02.1952.

235. Пат. 2478649 Российская Федерация, С 08 В 37/06. Способ получения низкомолекулярного пектина / Ковалев В.В., Хотимченко М.Ю., Хотимченко Ю.С.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма «Востокфарм»». - №2011136168/1; заявл.01.09.2011; опубл. 10.04.2013.

236. Пат. 2478650 Российская Федерация, С 08 В 37/06 Способ получения низкомолекулярного пектина / Ковалев В.В., Хотимченко М.Ю., Хотимченко Ю.С.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма «Востокфарм»». - № 2011136204/13. - заявл. 01.09.2011. - опубл. 10.04.2013.

237. Ногуманова, С.Т. Пектиновые вещества растений, их роль в гумусообразовании : дис. ... канд. хим. наук : / Ногуманова Станислава Тимофеевна. - Воронеж, 1972. - 173 с.

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

239. 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.

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

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

242. Visser, J.A. Pectin`s and pectinases / J.A. Visser, A.G.Voragen. // Amsterdam: Eiservier Science, 1996. - P. 360.

243. Kertesz, L.I. The pectin substances. - New York: Interscience Publishers, 1951. - 628 p.

244. 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.

245. An Hypothesis: The same six polysaccharides are components of the primary cell walls of all higher plants / P.A. Albersheim, A.G. Darvill, M.A O`Neill [et all] // Pectins and pectinases. - 1996. - P. 47-55.

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

247. 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 Hamedei // Food Chemistry. - 2003. - №83. - P. 43-47.

248. 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.
249. 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 : 03.00.16 / Кузнецова Екатерина Алексеевна. - Воронеж, 2008. - 25с.
250. Pathak, D.K. Sunflower storage at 50°C and pectin / D.K. Pathak, S.D. Shukla // Indian Food Packer. - 1989, - Vol. 36, - № 5, - P. 62-64.
251. Хатина, А.И. Исследование процесса осаждения пектина из корзинок подсолнечника / А.И. Хатина // Труды ВНИИКП. - 1959. - Вып. 14. - С. 156.
252. 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.
253. Distribution and composition of pectins in sunflower plants / M.J.Y. Lim, F.W. Sosulski, E.S. Humbert, [et all.] // Canad. J. plant. Sci. - 1975. - Vol. 55. - № 2. - P. 507-513.
254. O'Neill, M.A. The composition and structure of plant primary cell walls. / M.A. O'Neill, W.S. York, J.K.C. Rose // Annual plant reviews. Oxford: Blackwell Publishing Ltd. - 2003. - Vol. 8. - P. 1-54.
255. Архипова, Т.Н. Применение ионообменных смол для очистки гидролизата пектина / Архипова Т.Н. // Агротехника и селекция садовых культур: сб. научн. труд. - Новосибирск, 1983. - С. 88-97.
256. Ионитная очистка свекловичного пектина / А.Л. Лукин, С.В. Славгородский, В.В. Котов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2005. - Т. 5, Вып. 3. - С. 326-332.

257. Карпович, Н.С. Пектин: Производство и применение / Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, В.В. Мелина - Киев: Урожай, 1989 -88 с.
258. 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.
259. Copsic, T. Obtaining pectin from sunflower heads / T. Copsic, C. Caryso // *Inf. Grasas Aceites*. - 1978. - V.16 - № 4-6. - P. 67-68.
260. Stoikov, S.A. Pectin from sunflower / S.A. Stoikov // *Khim.i. Ind (Sofia)*. - 1957. - Vol. 29. - № 4. - P. 23-24.
261. Shewfelt, A.L. The extraction of pectin from sunflower / A.L. Shewfelt, O.J. Worthigton // *Food Technol.* - 1953. - № 7. - P. 336-340.
262. Афанасьева, Ю.Г. Извлечение пектина корзинок подсолнечника/ Ю.Г. Афанасьева // Экоресурсы сберегательных технологий переработок с.х. сырья: тез. докл. - М.Астрахань, 1993. - С. 32.
263. Pathak, D.K. Пектин подсолнечника (A.review on sunflower pectin)/ D.K. Pathak, S.D. Sukla // *Indian Food packer*. - 1978, - Vol. 32, - № 3. P. 49-53.
264. 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.
265. Филипов, М.П. Экстракция пектиновых веществ из корзинок подсолнечника / М.П. Филипов, Т.В. Власова // *Физиология и биохимия культурных растений*. - 1972. - Т.4. - № 3. - С. 312-316.
266. Влияние предварительной обработки корзинок подсолнечника на выход фракций протопектина / Р.М. Горшкова, С. Халикова, З.К. Мухиддинов [и др.] // *Докл. АН РТ*. - 2008. - Т.50. -№5. - С.45-49.

267. Распад протопектинов при кислотном гидролизе растительных материалов / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, С. Халикова [и др.] // Докл. АН РТ. - 2007. - Т.50. - №4. - С. 340-343.

268. Молекулярная масса пектинов, полученных в автоклаве / З. К. Мухидинов, М.Л. Fishman, Р.М. Горшкова, А.С. Насридинов [и др.] // Химический Журнал Казахстана. - Специальный выпуск. - 2008. - № 21. - С. 60-66.

269. Влияние продолжительности гидролиза в автоклаве на выход и параметры пектина подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков [и др.]: материалы 6 Нумановских чтений, Душанбе, 2009. - С. 107-109.

270. 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. - Vol.24, - № 2. - P. 348-350.

271. Luedtke, M. Pektins of the sunflower / M. Luedtke // Z.Pflanzenzuecht. - 1961. - Bd. 45, - № 3-4. -S. 406-420.

272. Абдусамиев, Ф.Т. Гидролиз протопектина корзинки подсолнечника под действием кислотнo-солевой системы : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.04 / Абдусамиев Фазлидин Таджидинович - Душанбе, 2000. - 105 с.

273. А.С. 1791455 СССР, МПК 5 С 12 N 9/00, А 23 L1/05, С 08 В 37/06. Способ получения пектина / Лобанок А.Г., Михайлова Р.В., Сапунова Н.Ю. [и др.] - № 4929784; заявл. 22.04.1991; опубл. 30.01.1993; бюл. № 4.

274. Стабильность пектинового экстракта – основа высокого качества пищевых изделий / Г.Н. Игнатьева, Л.В. Донченко, Л.Я. Родионова [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1993. - Вып. 3. - С. 23-24.

275. Ильина, И.А. / Концентрирование пектиновых экстрактов на роторно-пленочном испарителе / И.А. Ильина, З.Г. Земскова // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1999. - Вып. 8. - С. 32-33.

276. Брык, М.Т. Ультрафильтрация. / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк - Киев, 1989. -288 с.

277. Голубев, В.Н. Мембранная обработка экстрактов свекловичного пектина / В.Н. Голубев, С.Н. Бондарь // Техника и технология. Пищ. пром-ть. - 1992. - Вып. 1. - С.27-28.

278. Pathak, D.K. Self coagulation phenomenon of pectin in sunflower / D.K. Pathak, W.B. Date // J. Food Sci. and Techn. - 1975. - Vol. 12. - № 2. - P. 94-95.

279. Влияние предварительной обработки яблочных выжимок на выход и параметры олиго- и полисахаридов / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, М.В. Валиев [и др.] // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. - № 1(2). - С. 136-139.

280. Мал. пат. ТЈ 290 Республика Таджикистан, МПК (2006), С 08 В 37/06, А 61 К 31/70, А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из растительного сырья / Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халикова С. [и др.]; заявитель и патентообладатель Мухидинов З.К. - № 0900307; заявл. 06.05.2009; опубл. 20.01.2010; бюл. 57 (1).

281. Халиков, Д.Х. Кислотный гидролиз протопектина корзинки подсолнечника / Д.Х. Халиков, З.К. Мухиддинов, Х.Х. Авлоев // ДАН РТ. - 1996. – Т. 39. - № 11- 12. - С. 76-80.

282. Пат. 70047 Украина, МПК С 08 В 37/06 (2006.01). Технологічна лінія для одержання пектину з рослинної сировини / Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халиков Д.Х. [и др.]; заявитель и патентообладатель Мухидинов З.К. - № 7314; заявл. от 11.11.2011; опубл. 25.05.2012; бюл. 10.

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

284. Горшкова, Р.М. Некоторые физико-химические параметры фракций протопектина корзинки подсолнечника, полученных в динамическом

режиме / Р.М. Горшкова, М.Д. Исобаев - Душанбе, 2011 6 с. - Деп. в НПИ-Центре 18.04.2011 г., № 11(1860).

285. Непрерывное фракционирование пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, Г.Н. Бободжонова [и др.] // Полимеры-2014: материалы шестой всерос. Каргинской конф. - М., 2014. - Т.2 - часть 1. - С. 484.

286. Fishman, L.M. Flash extraction of Pectin from Orange Albedo by steam injection. / L.M. Fishman, P.N. Walker, H.K. Chau, [et all.] // *Biomacromolecules*. - 2003. - № 4. - P. 880-889.

287. Полисахариды ревеня скального (*Rheum rupestre*) / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, А.С. Насриддинов [и др.] // Известия ВУЗов РФ. - Серия Химия и Химическая технология. - 2010. - № 6. - С. 87-90.

288. Мал. пат. ТД 197, Республика Таджикистан, С 08 В 37/06, А 61 К 31/70, А 23 L 1/0524 Способ очистки пектинового гидролизата и получение пектинового геля / Мухидинов З.К.; заявитель и патентообладатель Мухидинов З.К. - № 7314; опубл. 14.11.98, Бюл. №3 (11).

289. Большой практикум по физиологии растений Минеральное питание // Физиология клетки. Рост и развитие. // под ред. проф. Рубина - М: Высшая школа. 1978. - 139 с.

290. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я.Логинов, А.Г.Воскресенский, И.С.Солодкин // М: Просвещение. 1975. - 478 С.

291. Filisetti-cozzi, С. Метод определения уроновых кислот без учета нейтральных сахаров. / С.Filisetti-cozzi, N.C. Carpita // *Anal. Biochem.*, 1991. - P. 197.

292. Kelko, С.Р. Determination of DE / С.Р. Kelko // *Control metod.* - March 7, - 2001. - P. 3.

293. Молекулярная масса пектинов, полученных в автоклаве / З.К. Мухиддинов, M.L. Fishman, Р.М. Горшкова [и др.] // Химический Журнал Казахстана - Специальный выпуск (21). - 2008 - С. 60-66.

294. Столяров, Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг // Л. - 200 с.

295. Зайцева, Н.Е. Полисахариды из сердцевин стеблей *Alcea Flavovirens* / Н.Е. Зайцева, И.С. Кожина // Химия природных соединений. - 1980. - № 1. - С. 32-33.

296. Халиков, Д.Х. Влияние молекулярной массы на желирующие свойства пектина. / Д.Х. Халиков, А.Ш. Штанчаев, З.М. Мухиддинов // Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии: сб. тр. науч.-практич. конф. - Душанбе: «Дониш», 1987. - С. 140-145.

297. ГОСТ 29186-91 «Пектин. Технические условия» - М: Стандартиформ. - 1991. - 15 с.

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

299. Караколев, Г. Пектинови вещества. Химия, производства, приложение. / Г. Караколев, И. Огненов, М. Маринов // София: Державна из-во. «Наука и искусство», 1956. - 159 с.

300. Пилипенко, А.В. Аналитическая химия. Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов : в 2 томах / А.В. Пилипенко, И.Т. Пятницкий - М.: Химия, 1990. - 480 с.

301. Фармакология некрахмальных полисахаридов / Ю.С. Хотимченко, И.М. Ермак, А.Е. Бедняк, [и др.] // Вестник ДВО РАН. - 2005. - № 1. - С. 72-82.

302. Khon, R. Binding of divalent cations to oligomeric fragments of pectin / R. Khon // Carbohydrate Research. - 1987. - №160. - P. 343–353.

303. Фролов, Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов - М., 1982. - 400 с.

304. Портяная, Н.И. Биохимические исследования в токсикологическом эксперименте. / Н.И. Портяная, Б.Г. Осипенко, П.А. Москадынова [и др.] - Иркутск: Изд-во ун-та, 1990. - 216 с.
305. Ойвин, И.А. Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований / И.А. Ойвин // Патологическая физиология и экспериментальная терапия. - 1960. - № 4. - С. 76-85.
306. Гацура, В.В. Методы первичного фармакологического исследования биологически активных веществ / В. В. Гацура - М.: Медицина, 1974. - 100 с.
307. Гублер, Е.В. Вычислительные методы анализа и распознавания патологических процессов. / Е.В. Гублер - Л.: Медицина, 1978. - 296 с.
308. Cai, Z. Functional-coefficient regression models for nonlinear time series. / Z. Cai, J. Fan, Q. Yao // Journal of the American Statistical Association. - 2000. - № 95 (451). - с. 941-956.
309. Voragen, A. G. J. Food polysaccharides and their applications / A.G.J Voragen, W. Pilnik, J.F. Thibault [et all.] // Marcel Dekker. - 1995. - P. 287–339.
310. Influence of acidity on sunflowers protopektin hydrolysis and microelement composition of its products / D.Kh. Khalikov, Z.K. Mukhidinov, Kh.Kh. Avloev [et all.]: 5th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. - Tashkent, 2003. - P.247.
311. Trowell, H.C. The development of the concept of dietary fibre / H.C. Trowell, D.P. Burkitt // Mol Aspects Med. - №9 (1). - 1987. - P. 7-15.
312. Иванова, Н.В. Изучение влияния различных факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы / Н.В. Иванова, О.В. Попова, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья. - 2003. - № 4. - С. 43-46.
313. Анисимова, Д.М. Пищевые волокна в рациональном питании человека. / Д.М. Анисимова // Сб. науч. тр. - М., 1989. - С. 90-93.

314. Золотарева, А.М. Исследование функциональных свойств облепихового пектина. / А. М. Золотарева, Т. Ф. Чиркина, Д.Ц. Цыбикова [и др.] // Химия растительного сырья. - 1998. - №1. - С. 29-32.

315. Аймухамедова, Г.Б. Зависимость свойств пектиновых веществ от их метоксильной составляющей / Г.Б. Аймухамедова, З.Н. Караеева, Н.П. Шелухина - Фрунзе: Илим, 1990. - 112 с.

316. Качалай, Д.П. Методические указания по использованию в лечебно - профилактических целях пектинов и пектиносодержащих продуктов. / Д.П. Качалай [и др.] // № 5049-89. МЗ СССР. Разраб. НИИ микробиол. и вирусол. АН УССР. - Киев, 1990. - 14 с.

317. Мухиддинов, З.К. Пектин лечебно – профилактический продукт для здоровых и больных. / З.К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков - Душанбе: Национальный патентно-информационный центр, 2005. - 60 с.

318. Abuajah, C. Functional components and medicinal properties of food: a review / C. Abuajah, A.C. Ogbonna, C.M. Osuji // J. Food Sci. Technol. - 2015. - Vol. 52. - P. 2522–2529.

319. Akin, H. Diet, microbiota, and colorectal cancer / H. Akin, N. Tözün // J. Clin. Gastroenterol. - 2014. - Vol. 48, Suppl. 1. - P. S67–S69.

320. Alex, S. Short-chain fatty acids stimulate angiopoietin-like 4 synthesis in human colon adenocarcinoma cells by activating peroxisome proliferator-activated receptor γ / S. Alex, K. Lange, T. Amolo [et all.] // Mol. Cell. Biol. - 2013. - Vol. 33. - P. 1303–1316.

321. Силин, В.Е. Технология производства пектина из выжимок красной смородины (*Ribes rubrum*) / В.Е. Силин, Н.В. Цугленок, Г.И. Цугленок // Вестник КрасГАУ. - 2014. - № 7. - С. 195-197.

322. Едыгова, С.Н. Влияние параметров извлечения пектиновых веществ из выжимок айвы на показатели качества пектина / С.Н. Едыгова, З.Н. Хатко // Вестник Майкопского государственного технологического университета. - 2011. - № 4. - С. 50-53.

323. Иванова, Н.В. Изучение влияния различных факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы / Н.В. Иванова, О.В. Попова, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья. - 2003. - №4. - С. 43-46.

324. Речкина, Е.А. Выделение пектиновых веществ из древесной зелени сосны обыкновенной / Е.А. Речкина, Г.А. Губаненко, Л.П. Рубчевская // Химия растительного сырья. - 2010. - № 4. - с. 189–190.

325. Халиков, Д.Х. Распад протопектина растительных клеток под действием кислотных катализаторов / Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова // Роскатализ: мат. Российского конгр. по катализу, 2011. - С. 97.

326. Тешаев, Х.И. Характеристика пектина, полученного новым методом гидролиза-экстракции из корзинок подсолнечника / Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. - 2012. - №2. - С. 162-167.

327. Рафииков, С.Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. / С.Р. Рафииков, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 336 с.

328. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров: практикум по технологии косметических средств / Под ред. В. Е. Кима, и А. С. Гродского. - М.: Топ-Книга, 2003. -144 с.

329. Влияние продолжительности процесса на выход и параметры яблочного пектина при быстрой экстракции / З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т. 53. - №8. - С. 617-621.

330. Влияние продолжительности процесса быстрой экстракции на распад протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, М.В. Валиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т. 53. - №9. - С. 701-706.

331. Кинетика распада протопектина различных источников под действием высокой температуры и давления / Д. Х. Халиков, М.В. Валиев, Р.М. Горшкова [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013 - Т. 56. - № 11. - С. 882-889.

332. Пектиновые полисахариды плодов тыквы / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, М.В. Валиев [и др.] // Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в Высших учебных заведениях стран СНГ: матер. V-й междунаро. научн.-практич. конф. - Душанбе, 2011 - С. 275-279.

333. Халиков Д.Х. Распределение ионов кальция в продуктах гидролиза протопектина корзинки подсолнечника / Д.Х. Халиков, З.К. Мухиддинов, Х.Х. Авлоев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1998. - Т. 41. - № 1-2. - С. 65-68.

334. Qudrat-Khuda, M. Extraction of pectic substances from sunflower heads / M. Qudrat-Khuda, I. R. Siddiq, S.M. Amir // Pakistan J. Sci. Ind. Res., 1972. - Vol. 15. - № 3. - P. 202-203.

335. Shewflet, A.L. The extraction of pectin from sunflower / A.L. Shewflet, O.J. Worthiqton // Food Technol. - 1953. - №7. - P. 336-340.

336. Халиков, Д.Х. Физико-химическое разложение протопектина растительной клеточной стенки под воздействием кислотных катализаторов / Д.Х. Халиков, З.К. Мухиддинов // Химия природ. соедин. - 2003. - № 2. - С. 101-114.

337. Mohnen, D. Pectin structure and biosynthesis / D. Mohnen // Plant Biology. - 2008. - № 11. - С. 266-277.

338. Голубев, В.Н. Пектин: химия, технология, применение. / В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина - М., 1985. - 387 с.

339. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию. / М. Мулдер - пер. с англ. М.: «Мир», 1999. - 513 с.

340. Global structures of high methoxyl pectin from solution and in gels / M.L. Fishman, P.H. Cooke, H.K. Chau [et all] // *Biomacromol.* - 2007. - № 8(2). - P. 573-578.

341. Диаультрафильтрационное концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов / M.L. Fishman, L.S. Liu, P.M. Горшкова [и др.] // *Известия ВУЗов РФ. Серия Химия и химическая технология.* - 2011. - Т.54. - №2. - С.121-125.

342. Концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов на полупромышленной диа- ультрафильтрационной установке / А.С. Джонмуродов, Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов [и др.] // *Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук.* - 2011. - № 1 (142). - С. 67-74.

343. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова [и др.] // *Доклады АН Республики Таджикистан.* - 2012. - Т.55. - №11. - С. 887-891.

344. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов [и др.] // *Доклады АН Республики Таджикистан.* - 2012. - Т.55. - № 12. - С. 975-980.

345. Энергия активации распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов [и др.] // *Доклады АН Республики Таджикистан.* - 2013. - Т.56. - № 8. - С. 623-628.

346. Буров, Ю.М. Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах. / Ю.М. Буров // *Журнал Физической Химии.* - 2004. - Т. 78. - № 4. - С. 682-687.

347. Влияние фонового электролита на гидролиз протопектина подсолнечника / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов [и др.] // *Химия природных соединений.* - 2002. - №2. - С. 118-120.

348. Evans, M.G. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution / M.G. Evans, M. Polanyi // *Trans. Faraday Soc.* - 1935. - V.31. - P. 875.

349. Eckert, C.A. *Annual Review of Physical Chemistry* / C.A. Eckert // H. Eyring - Editor for University of Utah. - 1972. - V.23. - P.239.

350. Математическое моделирование процесса получения пектина / Р.М. Горшкова, Д.В. Юлусова, Ш.Ё. Холов [и др.] // *Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан: мат. XII Нумановских Чтений – Душанбе, 2015.* - С. 130-134.

351. Халтурина, Д.А. Алкогольная катастрофа и возможности государственной политики в преодолении алкогольной сверхсмертности в России / Д.А. Халтурина, А.В. Коротаев - М.: ЛЕНАНД, 2008. - 376 с.

352. Рожанец, В.В. Первичный метаболизм этанола в желудочно-кишечном тракте / В.В. Рожанец, В.П. Нужный // *Вопросы наркологии.* - 2007. - № 5-6. - С. 37-42.

353. Влияние компонентов сивушного масла и эфиральдегидной фракции на острую токсичность и наркотическое действие этилового спирта / В.П. Нужный, Е.Б. Тезиков, И.В. Демешина [и др.] // *Токсикол. Вестник.* - 1999. - № 2. - С. 2-8.

354. Anticancer and anti-inflammatory properties of chitin and chitosan oligosaccharides / K. Azuma, T. Osaki, S. Minami [et all] // *J. Funct. Biomater.* - 2015. - Vol. 6. - P. 33-49.

355. Pectic-oligosaccharides prepared by dynamic high-pressure microfluidization and their in vitro fermentation properties / J. Chen, R.H. Liang, W. Liu [et all.] // *Carbohydr. Polym.* - 2013. - Vol. 91. - P. 175-182.

356. Enzymatic production of pectic oligosaccharides with commercial pectinase preparations / A.M.M. Combo, M. Aguedo, D. Goffin [et all.] // *Food Bioprod. Process.* - 2012. - Vol. 90. - P. 588-596.

357. Characterization of sugar beet pectic-derived oligosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis / A.M.M. Combo, M. Aguedo, N. Quiевy [et all.] // *Int. J. Biol. Macromol.* - 2013. - Vol. 52. - P. 148-156.

358. Concha-Olmos, J. Enzymatic depolymerization of sugarbeet pulp: production and characterization of pectin and pectic-oligosaccharides as a potential source for functional carbohydrates / J. Concha-Olmos, M.E. Zuniga-Hansen // *Chem. Eng. J.* - 2012. - Vol. 192. - P. 29-36.

359. Low-molecular-weight fucoidan protects endothelial function and ameliorates basal hypertension in diabetic Goto-Kakizaki rats / W. Cui, Y. Zheng, Q. Zhang [et all.] // *Lab. Invest.* - 2014. - Vol. 94. - P. 382-393.

360. Gullon, B. Pectic-oligosaccharides: manufacture and functional properties / B. Gullon, M. Gomez, S.R. Martinez [et all.] // *Trends Food Sci. Technol.* - 2013. - Vol. 30. - P. 153-161.

361. Gullon, B. Prebiotic potential of a refined product containing pectic oligosaccharides / B. Gullon, P. Gullon, Y. Sanz // *LWT Food Sci. Technol.* - 2011. - Vol. 44. - P. 1687-1696.

362. Нужный, В.П. Методологические аспекты оценки токсичности спиртосодержащих жидкостей и алкогольных напитков / В.П. Нужный // *Токсикол. Вестник.* - 1999. - № 4. - С. 2-9.

363. Нужный, В.П. Бюлл. Всесоюзн. научн. центра по безопасности биол. активных в-в. / В.П. Нужный, Е.Б. Тезиков, А.Е. Успенский // - 1991. - № 2, С. 44-64.

364. Wong, J. M. Colonic health: fermentation and short chain fatty acids. / J.M. Wong, R. de Souza, C.W. Kendall [et all.] // *J. Clin. Gastroenterol.* - 2006. - Mar., V. 40 (3). - P. 235-243.

365. Мыкоц, Л.П. Изучение сорбционной способности пектина, выделенного из плодов калины обыкновенной, по отношению к катионам свинца / Л.П. Мыкоц, Н.А. Романцова, А.В. Гущина // *Фундаментальные исследования.* - 2013. - № 3. - С. 197-200.

366. Хожаенко, Е.В. Церийсвязывающая активность энтеросорбентов / Е.В. Хожаенко // Тихоокеанский медицинский журнал. - 2010. - № 2. - С. 75-77.

367. Jodra, Y. Ion exchange selectivities of calcium alginate gels for heavy metals. / Y. Jodra, F. Mijangos // Water Sci. Technol. - 2001. - Vol. 43. - № 2. - P. 237-244.

368. Jodra, Y. Cooperative biosorption of copper on calcium alginate enclosing iminodiacetic type resin / Y. Jodra, F. Mijangos // Environ. Sci. Technol. - 2003. - Vol. 37. - № 19. - P. 4362-4367.

369. Kaminski, W. Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions. / W. Kaminski, Z. Modrzejewska // Sep. Sci. Technol. - 1997. - Vol. 32. - № 16. - P. 2659 - 2668.

370. Volesky, B. Development of a heavy metal biosorption process / B. Volesky, J. Weber, J.M. Park // Wat. Res. - 2001. - Vol. 37. - № 2. - P. 297-306.

371. Volesky, B. Sorption and biosorption. / B. Volesky - BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 2003. - 316 p.

372. Влияние пектиновых полисахаридов на абсорбцию свинца в кишечнике подопытных животных / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов [и др.] // Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан: матер. XII Нумановских Чтений - Душанбе, 2015. - С.188-191.

373. Изучение гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника у лабораторных животных с токсическим поражением печени / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов [и др.] // Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан: матер. XII Нумановских Чтений - Душанбе, 2015. - С.181-184.

374. Влияние макрофагального звена иммунной системы на морфофункциональное состояние печени на ранних этапах формирования токсического гепатита у крыс. / В.Г. Сенцов, И.Г. Данилова, С.Ю. Медведева [и др.]

// Вестник Уральской медицинской академической науки. - 2009. - № 2. - С. 300-302.

375. Особенности регенераторных процессов в печени при токсическом воздействии ядов различной тропности на фоне модуляции активности макрофагов./ С.Ю. Медведева, И.Г. Данилова, И.Ф. Гетте [и др.] // Омский научный Вестник. - 2013. - № 1 (118). - С. 68-70.

376. Элленхорн, М.Дж. Медицинская токсикология: диагностика и лечение отравлений у человека. / М. Дж. Элленхорн // М.: Медицина. - 2003. - Т. 1. - С. 183-185.

377. Суровикин, В.Ф. Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углеродуглеродных материалов. / В.Ф. Суровикин, Л.Г. Пьянова, Л.С. Лузянина // Российский химический журнал. - 2007. - Т. LI. - № 5. - С. 159-165.

378. Оценка профилактического гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, [и др.] // Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан: матер. XII Нумановских Чтений - Душанбе, 2015. - С. 184-186.

379. Басовский, Л.Е. Теория экономического анализа / Л.Е. Басовский. - М.: Инфра - М, 2001. - 222 с.

380. Старик, Д.Э. Расчеты эффективности инвестиционных проектов / Д.Э. Старик. - М.: Финстатинформ, 2001. - 131 с.

381. Управление затратами на предприятии / под ред. В.Г. Лебедева, Т.Г.Дроздова, В.П.Кустарёва. - Спб.: Издательский дом «Бизнес-пресса», 2000 - 265 с.

382. Сухарев, И.Р. Учёт налога на прибыль / И.Р. Сухарев, О.А. Сухарева. - М.: ИД ФБК-ПРЕСС, 2003. - 200 с.

383. Статистический сборник Республики Таджикистан за 2012 год. / Душанбе: Госкомстат РТ, 2013. - 235 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Горшкова Р.М.

муаллифи ихтирои *Усули чудо кардани пектин аз маводи растаниӣ*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 290 мебошад дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Мухидинов З.К.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Мухидинов З.К., Халикова С., Халиков Дж. Х.

Аввалияти ихтироъ 06.05.2009

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 06.05.2009

Аризаи № 0900307

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

20 январи с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 6 майи с. 2009 то 6 майи с. 2019

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории қорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш. Нажмудинов



Республика Таджикистан
Государственное патентное ведомство

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Горшкова Р.М.

Является автором изобретения Способ получения пектина из растительного сырья

На изобретение выдан малый патент №ТJ 290

Патентообладатель Мухидинов З.К.

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Мухидинов З.К., Халикова С., Халиков Дж. Х.

Приоритет изобретения 06.05.2009

Дата подачи заявки 06.05.2009

Заявка № 0900307

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 20 января 2010

Малый действителен с 6 мая 2009 г. по 6 мая 2019 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ** (11) **290**(51)) **МПК(2006) С 08 В**
37/06; А 61 К 31/70; А 23 L 1/0524

1

- (21) 0900307
 (22) 06.05.2009
 (46) Бюл.57 (1), 2010
 (71) Мухидинов З.К. (TJ).
 (72) Мухидинов З.К. (TJ); Горшкова Р.М. (TJ);
 Халикова С. (TJ); Халиков Дж.Х. (TJ).
 (73) Мухидинов З.К. (TJ).
 (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНА ИЗ
 РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
 (56) 1. RU 2322456 C2, Способ получения пекти-
 на. 20.04.2008. C08B 37/06
 2. US 5627269, Process for the extraction of
 soluble polysaccharides Application. April 29,1998.
 3. US 2,586,407, Process for the extraction of
 pectic substances from vegetable matter. February 19,
 1952.
 (57) Изобретение относится к технологии произ-

2

водства пектина из растительного сырья, а именно к эффективному способу выделения подсолнечно-го пектина и может быть использовано при произ-водстве продуктов профилактического и лечеб-ного назначения, а также в пищевой и фармацевти-ческой промышленности.

Способ получения пектина из подсолнечника включает их измельчение, предварительную обра-ботку раствором хлорида натрия, гидролиз-экстрагирование твердой фазы в динамическом режиме соляной кислоты ($\text{pH} = 1,6 + 5,5$) при гид-ромодуле 1:20 и кратковременном контакте пек-тинового раствора (5-10мин) при нагревании 85-120°C, самотечное отделение жидкой фазы, цен-трифугирование, ультрафильтрационное концен-трирование и осаждение этанолом.





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70047** (13) **U**
(51) МПК
C08B 37/06 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2011 13309</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.11.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.05.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2012, Бюл.№ 10</p>	<p>(72) Винахідник(и): Мухідінов Зайніддін Камаровіч (TJ), Ліу Лін Шу (US), Горшкова Раїса Міхайловна (TJ), Халіков Джурабой Халіковіч (TJ)</p> <p>(73) Власник(и): Мухідінов Зайніддін Камаровіч, Испечак 2, д. 33, кв. 3, г. Душанбе, 734019, Республіка Таджикистан (TJ)</p> <p>(74) Представник: Пахаренко Антоніна Павлівна, ресстр. №4</p>
--	---

(54) ТЕХНОЛОГІЧНА ЛІНІЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПЕКТИНУ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

(57) Реферат:

Технологічна лінія для одержання пектину з рослинної сировини містить екстракційну установку, нагнітальні насоси, фільтрувальні установки, центрифугу, діаліультрафільтраційну установку з поволоконними мембранами.

UA 70047 U

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Горшкова Р.М.**

Является автором изобретения **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СЕРИЦИНА ИЗ
ШЕЛКОВЫХ ОТХОДОВ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **625**

Патентообладатель **Яминова З.А., Горшкова Р.М., Ишматов А.Б., Хакимов Г.К.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Яминова З.А., Ишматов А.Б., Хакимов Г.К.**

Приоритет изобретения **16.01.2014**

Дата подачи заявки **16.01.2014**

Заявка № **1400834**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **24 июля 2014**

Малый действителен с **16 января 2014** г. по **16 января 2024** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



[Handwritten signature]



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **625**(51) **МПК(2013) D01 C1/00;
D01C3/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1400834
 (22) 16.01.2014
 (46) Бюл.97, 2014
 (71) Яминова З.А.(ТJ); Горшкова Р.М. (ТJ);
 Ишматов А.Б. (ТJ); Хакимов Г.К. (ТJ).
 (72) Яминова З.А.(ТJ); Горшкова Р.М. (ТJ);
 Ишматов А.Б. (ТJ); Хакимов Г.К. (ТJ).
 (73) Яминова З.А.(ТJ); Горшкова Р.М. (ТJ);
 Ишматов А.Б. (ТJ); Хакимов Г.К. (ТJ).
 (54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА
 СЕРИЦИНА ИЗ ШЕЛКОВЫХ ОТХО-**
ДОВ.
 (56)1.СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШЕЛКОВОЙ
 МАССЫ ИЗ ОТХОДОВ КОКОНОМОТАНИЯ,
 Ляшкевич, Ниязалиев, Рубинов, Эпштейн №
 1245625, 23.07.1986.

2

2.СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ИЗ НАТУ-
 РАЛЬНОГО ШЕЛКА, Карпов Анатолий Михайло-
 вич; Колинько Светлана Ивановна; Воронов Вале-
 рий Ильич, № 2011697, 30.04.1994.

(57) Изобретение относится к технологии тек-
 стильной промышленности на стадии первичной
 переработки отходов шелка в шелковое волокно с
 целью получения из него порошка, для текстиль-
 ной, косметической промышленности и к медици-
 не. Сущность изобретения: шелковые отходы в
 виде рвани, струны, сдира или резаной оболочки
 коконов шелка-сырца экстрагируются в воде в
 течение 50-60 минут. В полученный экстракт до-
 бавляют спирт в соотношениях 1:3 для осаждения
 и оставляется на сутки последующим высушива-
 нием в сушилке.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Горшкова Р.М.

муаллифи ихтирои *ОҶОР АЗ КАРБОКСИЛМЕТИЛСЕЛЮЛОЗА ВА
ҶАВҲАРИ СЕРИТСИНИӢ АЗ ПАРТОВҲОИ АБРЕШИМИӢ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 641 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Яминова З.А., Ишматов А.Б., Горшкова Р.М.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Яминова З.А., Ишматов А.Б.

Аввалияти ихтироъ 17.03.2014

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 17.03.2014

Аризаи № 1400840

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

5 ноябри с. 2014 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 17 марти с. 2014 то 17 марти 2024 с.

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

 Курбонов Ч.Ч.



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Горшкова Р.М.**

Является автором изобретения **ШЛИХТА ИЗ КАРБОКСИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗА И
ЭКСТРАКТА СЕРИЦИНА ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ШЕЛКОВЫХ ОТХОДОВ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **641**

Патентообладатель **Яминова З.А., Ишматов А.Б., Горшкова Р.М.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Яминова З.А., Ишматов А.Б.**

Приоритет изобретения **17.03.2014**

Дата подачи заявки **17.03.2014**

Заявка № **1400840**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **5 ноября 2014**

Малый действителен с **17 марта 2014** г. по **17 марта 2024** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **641**(51) **МПК(2011.1)**
D 06 M 23/00ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

- (21) 1400840
 (22) 17.03.2014
 (46) Бюл.99, 2014
 (71) Яминова З.А.(ТJ); Ишматов А.Б. (ТJ);
 Горшкова Р.М. (ТJ).
 (72) Яминова З.А.(ТJ); Ишматов А.Б. (ТJ);
 Горшкова Р.М. (ТJ).
 (73) Яминова З.А.(ТJ); Ишматов А.Б. (ТJ);
 Горшкова Р.М. (ТJ).
 (54) **ШЛИХТА ИЗ КАРБОКСИЛМЕТИЛЦЕЛ-
 ЛОЗА И ЭКСТРАКТА СЕРИЦИНА ПОЛУЧЕН-
 НОЙ ИЗ ШЕЛКОВЫХ ОТХОДОВ.**
 (56) 1. [Лабораторный практикум по технологии
 подготовки нитей к качеству часть-2, М. В. Наза-

2

рова, В. Ю. Романов, РПК «Политехник» Волго-
 град 2006]

2. [№ТJ 492, Способ получения шликты для
 хлопчатобумажной пряжи],

(57 Изобретение относится к технологии текстиль-
 ной промышленности и может быть использовано
 на ткацком производстве пригетовительного от-
 дела.

Прилагаемая шликта, позволяет шликтовать
 хлопчатобумажную пряжу в дальнейшем умень-
 шение обрывности нитей основы в процессе тка-
 чество, увеличив несколько раз стойкость нити к
 истиранию. Изобретение обеспечивает шликтова-
 ние хлопчатобумажной пряжи при высокой
 вязкости и клейкости с пониженной обрывностью
 в ткачестве.

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора по науке Института
химии им. В.И.Никитина Академии наук
Республики ТаджикистанАбулхаев В.Д.
2013г.«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор АООТ
«Курган-Тюбинский пищекомбинат»
Республики ТаджикистанСадулоев И.
2013г.

АКТ

о внедрении научных результатов НИР

Мы, нижеподписавшиеся, сотрудники Института химии (ИХ) им. В.И. Никитина Академии наук (АН) Республики Таджикистан (РТ) – заведующий лабораторией «Химии высокомолекулярных соединений (ВМС)», д.х.н., профессор, академик АН Республики Таджикистан Халиков Д.Х., ведущий научный сотрудник лаборатории «Химии ВМС», к.х.н. Горшкова Р.М., главный научный сотрудник лаборатории «Химии ВМС», д.х.н., профессор Мухидинов З.К., с одной стороны и сотрудники Акционерного общества открытого типа (АООТ) «Курган-Тюбинский пищекомбинат» РТ: главный инженер Садулоев Р.И., технолог Мирзоев Д.А. и эксперт лаборатории контроля и качества Ходжаев Х.С., с другой стороны, составили настоящий Акт с целью внедрения и реализации научных результатов, полученных в диссертационной работе Горшковой Раисы Михайловны, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» на тему: «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья».

1. Сравнительный анализ получаемой продукции.

Сравнительный анализ получения пектина для пищевой промышленности по отношению с аналогичным конкурентным продуктом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение предоставляемого пектина для пищевой промышленности
с аналогичным продуктом конкурентов

Критерий	Собственный товар	Herbslireith- &FoxKG	Pektowin	Hercules	Obipectin	Danisco
Цена, дол. USD	18,18	21	21	25	25	21
Качество	Широкий спектр сырья, СЭ>65%	Яблочный, СЭ>50%	Яблочный, СЭ>50%	Цитрусовый, СЭ>50%	Цитрусовый, СЭ>50%	Яблочный, СЭ>50%

Примечание: СЭ – степень этерификации

Эффективность технологического процесса получения пектина определена на базе АООТ «Курган-Тюбинский пищекомбинат» Республики Таджикистан, согласно технологической схеме (Патент на изобретение ТЈ 290 «Способ получения пектина из растительного сырья»), представленной на рис.

2. Расход сырья и материалов.

В табл. 2 представлены расчеты расхода сырья. Необходимо отметить, что выпуск различной продукции не требует привлечения различного оборудования. Изменение необходимых параметров достигается путем незначительных изменений параметров процесса получения пектина и пектиносодержащих препаратов. Цены, указанные в табл. 2, представлены с учетом НДС.

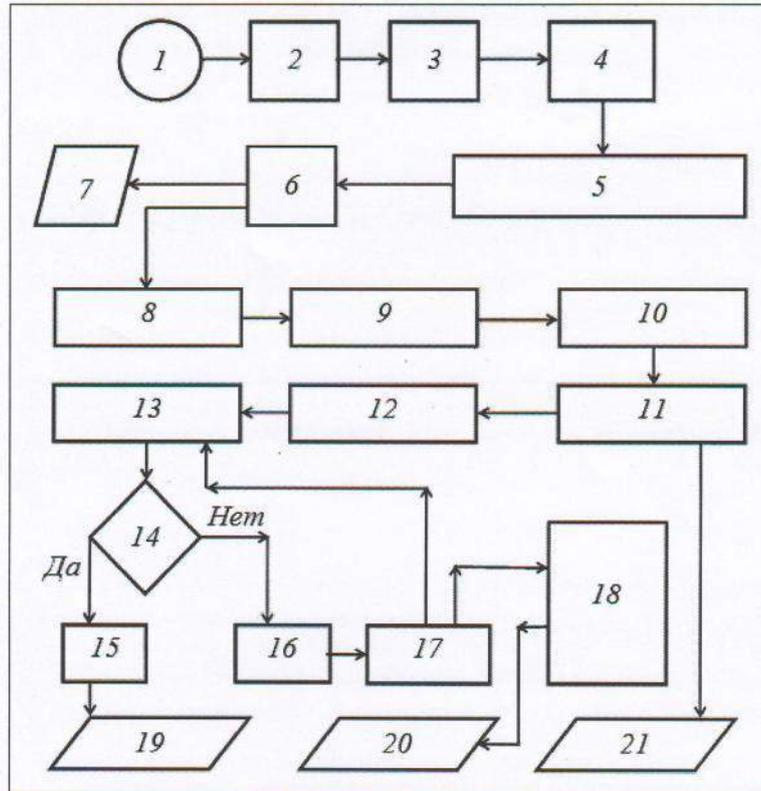


Рис. Технологическая схема получения пектиновых полисахаридов для пищевой промышленности.

1 - Сырье; 2 - Высушивание сырья; 3 - Измельчение сырья; 4 - Набухание сырья; 5 - Гидролиз-экстракция под воздействием температуры и давления ($T=100-140^{\circ}\text{C}$, $P=1-3$ атм., гидромодуль 1:20, продолжительность 3-10 мин.); 6 - Фильтрация; 7 - Клетчатка; 8 - Раствор-гидролизат; 9 - Нейтрализация до $\text{pH}=3,5$; 10 - Нейтрализованный раствор-гидролизат; 11 - Центрифугирование при скорости 5000 об/мин; 12 - Центрифугат; 13 - Осаждение этанолом; 14 - Процесс очистки спиртом; 15 - Очистка 1%-ным солянокислым спиртом; 16 - Водно-спиртный раствор; 17 - Регенерация этанола; 18 - Упаривание водного раствора; 19 - Пектиновые вещества; 20 - Олигосахариды; 21 - Микрогель.

3. Расчет себестоимости продукции.

В табл. 4 приведен расчет величины себестоимости производства пектина для пищевой промышленности.

Согласно данным табл. 4, себестоимость 1 кг пектина для пищевой промышленности составляет 33,152 сомони.

Учитывая банковский курс национальной валюты по отношению с долл. США в момент внедрения - 2012 году со среднегодовым значением 4,52 сомони на 1 долл. США, себестоимость производства 1 кг пектина в долл. США для пищевой промышленности составляет - $33,152/4,52 = 7,33$ долл. США.

Таблица 2

Расход сырья и материалов

Наименование сырья и материалов	Ед. измерения	Стоимость единицы, сомони	Потребность в месяц	Сумма в месяц, тыс. сомони	Потребность в год	Сумма в год, тыс. сомони	Поставщики
Фруктовоовощные выжимки	Т	440	2	0,88	24	10,56	Пищевые комбинаты РТ
Корзинки подсолнечника	Т	88	2	0,176	24	2,112	Дехканские хоз-ва РТ
Кислота Азотная	Л	31	12	0,372	144	4,464	Химпромкомплект (РФ)
Сода каустическая	Т	44	0,04	0,00176	0,48	0,02112	Химпромкомплект (РФ)
Мешки полиэтиленовые	Штука	0,7	800,00	0,56	6000	4,2	Химпромкомплект (РФ)
Итого				1,990		21,36	

Таблица 3

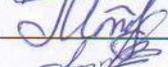
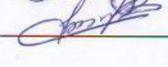
Себестоимость пектина, в сомони

Продукция	Затраты на оплату труда	Сырье и материалы	Основные ресурсы	Накладные расходы	Итого	Кол-во, Кг	Себестоимость
Пектин для пищевой промышленности	39300	14902,56	62209	42720	159131,56	4800	33,152

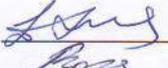
Экономическая эффективность себестоимости производства 1 кг продукции, согласно нашим расчетам, по сравнению с себестоимостью производства за рубежом (21 долл. США, табл. 1, а с учетом 20% разницы стоимости и себестоимости, она составляет $21(1-0,2)=21 \times 0,8=16,8$ долл. США) равного, для пищевой промышленности составила $16,8 - 7,33 = 9,47$ долл. США, т.е. $((9,47/16,8)100\%) = 56,4\%$.

Таким образом, эффективность производства 1 кг пектина на основе местного сырья по отношению с зарубежными аналогами для пищевой промышленности составляет 9,47 долл. США (у.е.). Это на 56,4% дешевле существующим зарубежным аналогам, что является основой для их внедрения и дальнейшего производства.

От АООТ
«Курган-Тюбинский пищекомбинат» РТ

 Садулов Р.И.
 Мирзоев Д.А.
 Ходжаев Х.С.

От Института химии
им. В.И.Никитина АН РТ

 Халиков Д.Х.
 Горшкова Р.М.
 Мухидинов З.К.

АКТ внедрения НИР

04.06.2014г.

ПАПО «ШАХРИНАВ»
735020, РТ, Шахринавский р-н,
пгт. Таджикистан, станция Чептура.
Тел.: (917) 75-05-50, 72-47-3

Настоящий акт составлен в том, что на базе ПАПО «Шахринав» по разработанному Институтом химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан способу при гидролиз-экстракции 100 кг корзинки подсолнечника в динамическом режиме получена опытная партия подсолнечного пектина в количестве 27 кг.

Технологический регламент процесса получения:

- промывка сырья;
- набухание в растворе соляной кислоты;
- гидролиз-экстракция протопектина в течение 60 минут при температуре 85°C, скорости потока 6 мл/мин;
- отделение раствора-гидролизата;
- нейтрализация гидролизата до pH=3.5;
- отделение гидрогеля;
- осаждение водорастворимого пектина этанолом;
- высушивание пектина при 40°C.

От ПАПО «Шахринав»

Начальник завода
первичного
виноделия ПАПО
«Шахринав»
Галустян З.А.

Инженер-технолог
ПАПО «Шахринав»
Рахимов Ш.

Председатель ДХ
«Абдурахмон»
Абдурахманов М.Н.

От Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Зав. лабораторией
ВМС, д.х.н.,
профессор,
академик АН РТ
Халиков Д.Х.;

Ведущий научный
сотрудник
лаборатории ВМС,
к.х.н., доцент
Горшкова Р.М.;

Научный
сотрудник ВМС
Бободжанова Г.Н.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института

химии им. В.И. Никитина

АН РТ, д.х.н., профессор,

академик АН РТ

Халиков Д.Х.

«03» августа 2012 г.



А К Т

исследования антиалкогольной активности яблочных олигосахаридов

Мы, нижеподписавшиеся: зав. лабораторией фармакологии Института химии АН РТ, д.м.н., профессор, академик АН РТ Хайдаров К.Х., гл.н.с., д.м.н., профессор Рахимов И.Ф., вед.н.с. к.х.н. Назарова З. подтверждаем, что в лаборатории фармакологии Института химии АН РТ в период с 16 мая по 20 июля 2012 года проведено исследование по определению антиалкогольной активности яблочных олигосахаридов, полученных в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Исследование проведено на белых мышах с обеспечением им соответствующих условий содержания и кормления, согласно санитарным нормам.

Цель испытания – фармакологическое исследование на предмет антиалкогольной активности яблочных олигосахаридов в условиях *in vivo*.

Методы исследования.

Прежде чем исследовать антиалкогольную активность яблочных олигосахаридов, определяли их токсичность при однократном внутрибрюшинном введении интактным животным (мышам). Изучение токсичности показало, что яблочные олигосахариды относятся к нетоксичным веществам. Установить ЛД₅₀ по Керберу не удалось, так как за весь период наблюдения в опытных и контрольных группах не погибло ни одно животное.

Антиалкогольная активность яблочных олигосахаридов была изучена на белых мышах при их алкоголизации (Нужный В.П. Методологические аспекты оценки токсичности спиртосодержащих жидкостей и алкогольных напитков. // Токсикол. вестник. -1999. - № 4. - С. 2-9; Нужный В.П., Тезиков Е.Б., Успенский А.Е. Моделирование постинтоксикационного алкогольного поражения сердца, исследование механизмов развития и принципов фармакологической коррекции. - Бюлл. Всесоюз. научн. центра по безопасности биол. активных в-в.-1991.-№2.- С. 44-64.).

Для исследования антиалкогольной активности яблочных олигосахаридов использовали клинически здоровых белых мышей в количестве 48 голов живой массы 18-26 г. Животные ранее не подвергались токсическому воздействию и содержались в одинаковых условиях.

Для исследования использовался раствор олигосахаридов с концентрацией 12,65 мг/мл, который вносили в этиловый спирт в необходимой концентрации, после чего спирт доводили водой до концентрации 30% об. Исследованные концентрации в соотношении ОС: этанол : вода: 10:30:60 (Раствор 1), 40:30:30 (Раствор 2), 60:30:10 (Раствор 3).

Мышей разбили на 4 группы:

- 1-я группа, получавшая 30% этанол без добавок в дозе 7мл/кг (контроль),
- 2-я – получавшая Раствор 1 (концентрация ОС 10%),
- 3-я группа – получавшая Раствор 2 (концентрация ОС 40%),
- 4-я группа – получавшая Раствор 3 (концентрация ОС 60%).

Животных содержали на обычном пищевом рационе, установленном в лаборатории фармакологии (для мышей весом 18-26 г), где они имели свободный доступ к воде. Указанные растворы использовали для введения подопытным животным в количестве 0,6

мл на каждую мышь. Контрольным животным вместо растворов олигосахаридов вводили эквивалентное количество 30% этанола.

Результаты исследования

Для оценки влияния олигосахаридов на латентный период и продолжительность вызываемого этанолом наркотического сна, мышам вводили внутривенно смесь олигосахаридов и этанола в указанных соотношениях. Мышам контрольной группы вводили равный объем смеси этанола и воды. Регистрировали латентный период наркотического сна (время от момента введения этанола до принятия животным бокового положения, с) и продолжительность наркотического сна (время пребывания в боковом положении, мин).

Как видно из приведенных данных (табл. 1), 10%-ная добавка ОС к этанолу приводит к увеличению латентного периода наркотического сна с 89 до 220 секунд. С увеличением концентрации ОС в растворе этанола, латентный период увеличивается до 885 и 1635 секунд для 40%-ного и 60%-ного растворов олигосахаридов соответственно. В то же время, продолжительность наркотического сна сокращается с 54 минут до 47, 35 и 29 минут для растворов ОС с концентрацией 10, 40 и 60% соответственно.

Таблица 1

Влияние добавки олигосахаридов на латентный период и продолжительность вызываемого этанолом наркотического сна у мышей

Группы животных (n - количество мышей в группе)	Латентный период наркотического сна, с	Продолжительность наркотического сна, мин
Контроль (раствор этанола) (n 6)	89±15	54±17
Раствор 1 (ОС 10%) (n 6)	220±26*	47±18*
Раствор 2 (ОС 40%) (n 6)	885±24*	35±15*
Раствор 3 (ОС 60%) (n 6)	1635±20*	29±16*

Примечание: * - $p < 0.05$ в сравнении с контролем

Для оценки влияния олигосахаридов на динамику наркотического действия этилового спирта, исследуемые растворы вводили подопытным животным по указанной выше методике. Состояние мышей оценивали в баллах по специальной верифицированной шкале каждый час на протяжении 10 часов с момента введения. Интегральную тяжесть алкогольной интоксикации оценивали по сумме баллов за весь период наблюдения. Установлено, что 10%-ная добавка олигосахаридов практически вдвое ускоряет выход мышей из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть алкогольной интоксикации с 37,7 до 29,2 баллов (табл. 2). Увеличение концентрации олигосахаридов увеличивает динамику выхода животных из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть интоксикации.

Таблица 2

Влияние добавки олигосахаридов на динамику наркотического действия этанола и тяжесть алкогольной интоксикации

Время после введения этанола, часы	Контроль (р-р этанола) (n 6)	Раствор 1 (ОС 10%) (n 6)	Раствор 2 (ОС 40%) (n 6)	Раствор 3 (ОС 60%) (n 6)
1	4,6±0,5	4,4±0,4	4,2±0,6	4,0±0,5
2	4,3±0,5	4,1±0,5	3,9±0,5	3,6±0,4

3	4,2±0,4	4,0±0,4	3,5±0,4*	3,2±0,4
4	4,1±0,4	3,9±0,2*	3,1±0,3*	2,3±0,3*
5	4,0±0,3	3,5±0,3*	2,8±0,3*	1,9±0,2*
6	3,8±0,2	2,9±0,3*	2,2±0,2*	1,5±0,3*
7	3,6±0,3	2,2±0,2*	1,5±0,3*	1,0±0,3*
8	3,3±0,2	1,9±0,3*	1,2±0,4*	0,7±0,2*
9	3,0±0,5	1,4±0,7	0,8±0,5*	0,5±0,6
10	2,8±0,4	0,9±0,6	0,4±0,5*	0,2±0,7
сумма баллов	37,7±2,4	29,2±2,6*	23,6±2,5*	18,9±2,6*

Примечание: * - $p < 0,05$ в сравнении с контролем

Таким образом, в результате проведенных фармакологических исследований установлено, что яблочные олигосахариды, полученные в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, обладают выраженной способностью дозозависимо ослаблять острое токсическое (наркотическое) действие этилового спирта у мышей. Увеличивает латентный период вызываемого этанолом наркотического сна и динамику выхода животных из состояния алкогольного опьянения, уменьшая продолжительность наркотического сна у мышей и снижая тяжесть интоксикации.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о перспективе применения олигосахаридов в качестве средства, снижающего токсические эффекты этилового спирта.

Зав. лабораторией фармакологии
института химии АН РТ, д.м.н., профессор,
академик АН РТ



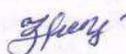
Хайдаров К.Х.

Главный научный сотрудник,
д.м.н., профессор



Рахимов И.Ф.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.



Назарова З.



УТВЕРЖДАЮ
 Директор Института
 химии им. В.И. Никитина
 АН РТ д.х.н., профессор
 Мухидинов З.К.
 «23» сентября 2015 г.

А К Т

испытания гепатопротекторной способности пектиновых полисахаридов

Мы, нижеподписавшиеся: зав. лабораторией фармакологии Института химии АН РТ, д.м.н., профессор Рахимов И.Ф., г.л.н.с., д.м.н. Хайдаров К.Х., вед.н.с., к.х.н. Назарова З. подтверждаем, что в лаборатории фармакологии Института химии АН РТ в период с 01 июня по 18 сентября 2015 года проведена токсикологическая экспертиза и исследование гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов (микроделей и пектиновых веществ) подсолнечника, полученных в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Исследование проведено на белых крысах с обеспечением им соответствующих условий содержания и кормления, согласно санитарным нормам.

Цель испытания – фармакологическое изучение на предмет гепатопротекторной способности пектиновых полисахаридов в условиях *in vivo* при поражении печени четыреххлористым углеродом.

Определение острой токсичности. Острая токсичность исследуемых микроделей и пектиновых веществ была изучена на белых крысах при их внутреннем (пероральном) применении. (Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. М.Л. Бельский, 1963; Методологические рекомендации по токсико-экологической оценке лекарственных средств. Воронеж, 1998).

Для определения острой токсичности использовали клинически здоровых белых крыс в количестве 100 голов живой массы 150-200 г. Животные ранее не подвергались токсическому воздействию и содержались в одинаковых условиях. Изучаемые полисахариды применялись однократно орально в расчетных дозах: 10 % раствор от 2500 до 4000 мг/кг живой массы. Объем вводимого препарата не превышал 1 мл. Каждой опытной группе соответствовала контрольная, где мышам вводили стерильную питьевую воду в объеме, аналогичном дозе применяемого препарата для опытных животных.

Для введения растворов исследуемого соединения использовали инъекционный шприц с обрезанной и отшлифованной иглой с напоем в форме оливы. Крысам вводили препарат натошак после 12-часовой голодной выдержки, держа их в вертикальном положении. Корм животным задавали через 2-3 часа после введения препарата. Наблюдения за животными вели в течение 30 дней. В течение всего периода опыта учитывали клиническое состояние опытных и контрольных животных, поедаемость кормов, поведение, массу тела и сохранность. В середине (по 3 крысы) и в конце опыта (все животные) были убиты для проведения патологической оценки состояния внутренних органов.

В результате проведенных опытов установлено, что все исследованные образцы микроделей и пектиновых веществ подсолнечника являются нетоксичными веществами. В ходе эксперимента не удалось установить ЛД₅₀ (минимальную летальную дозу) по Керберу, так как за весь период наблюдения в опытных и контрольных группах не погибла ни одна крыса (табл. 1, 2). Клинических признаков токсикоза у животных, получавших микродель и пектиновые вещества не наблюдали.

Таблица 1

Результаты изучения острой токсичности образцов микрогеля корзинки подсолнечника

№ п/п	Группа животных	Число живот.	Дозы, мг/кг	Выжило, голов	Пало, голов
1	опытная	10	2500	10	-
2	опытная	10	2750	10	-
3	опытная	10	3000	10	-
4	опытная	10	3500	10	-
5	контрольная	10	-	10	-

Таблица 2

Результаты изучения острой токсичности образцов пектиновых веществ корзинки подсолнечника

№ п/п	Группа животных	Число живот.	Дозы, мг/кг	Выжило, голов	Пало, голов
1	опытная	10	2500	10	-
2	опытная	10	2750	10	-
3	опытная	10	3000	10	-
4	опытная	10	3500	10	-
5	контрольная	10	-	10	-

Общее состояние животных, их поведенческие реакции, физиологические характеристики и гематологические показатели не выходили за рамки нормы. При гистологических исследованиях внутренних органов не обнаружено повреждающего действия испытуемых образцов микрогелей и пектиновых полисахаридов подсолнечника на структуру тканей. Исследование тканей, взятых у крыс после окончания эксперимента, с помощью гистологических методов показали, что структура тканей и формы органов печени и селезенки сохранена. При этом отсутствовали признаки какой-либо патологии.

Определение хронической токсичности. Хроническую токсичность пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника изучали на белых крысах массой 150-200 г. Животные опытной группы (10 голов) получали исследуемые образцы микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника из расчета 2000 мг/кг живой массы ежедневно в течение 25 суток. Вводимую дозу задавали в общем объеме 0,5 мл. Контрольным животным (10 голов) вводили внутрь эквивалентный объем питьевой воды. За крысами обеих групп вели ежедневные наблюдения. В конце опыта вскрывали подопытных животных с целью проведения патологоанатомического исследования. Через 10 дней от начала опыта и в конце периода наблюдения (25 дней) в каждой группе убиты по 3 крысы для визуального наблюдения состояния внутренних органов. Установлено, что микрогели и пектиновые вещества, вводимые внутрь, ежедневно, в выбранной дозе, не оказывают токсического действия на организм крыс. За весь период наблюдений у животных не отмечалось изменений общего состояния. При патологоанатомическом исследовании внутренних органов какие-либо отклонения от нормы не выявлены. Изучение тканей, взятых у крыс после окончания эксперимента, с помощью гистологических методов, показали, что структура тканей и формы органов печени и селезенки сохранена. При этом отсутствовали признаки патологических изменений.

Определение гепатопротекторной активности. Гепатопротекторное действие перорального применения микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника было изучено на белых крысах при экспериментальном поражении печени четырёххлористым углеродом. (Сенцов В.Г, Данилова И.Г, Медведева С.Ю. и др. Влияние макрофагального звена иммунной системы на морфо-функциональное состояние печени на ранних этапах формирования токсического гепатита у крыс. – Вестник Уральской медицинской академической науки, 2009, Т.25, №2, с.300-302.).

Для определения гепатопротекторного действия микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника использовали клинически здоровых белых крыс в количестве 48 голов живой массы 150-200 г. Животные ранее не подвергались токсическому воздействию и содержались в одинаковых условиях.

Контрольная группа животных получала стандартную диету на протяжении всего эксперимента. У животных опытной группы токсическое повреждение печени было вызвано 7-дневным введением в желудок с помощью зонда 10% раствора четырёххлористого углерода в оливковом масле (3 мл/кг) из расчета дозы 300 мг/кг. После этого части животных каждой группы был дан лёгкий эфирный наркоз и у них произведен забор крови. В полученных образцах крови определяли активность аланинаминотрансферазы и аспаратаминотрансферазы, а также уровень общего и прямого билирубина.

В дальнейшем животные, получавшие четырёххлористый углерод, были разделены на семь равных групп. Группа CCl_4 получала стандартную диету. Трём группам животных ежедневно за 1 час до кормления через внутривентрикулярный зонд вводили суспензию пектиновых веществ, с содержанием сухого вещества, соответственно: 10, 50 и 250 мг/кг массы тела животного. Остальным трём группам животных вводили суспензию микрогеля по такой же схеме. Введение полисахаридов продолжали в течение трёх недель, после чего животных под лёгким эфирным наркозом декапитировали, производили забор крови, печень извлекали, промывали физиологическим раствором и взвешивали. В полученных образцах крови и ткани печени определили те же параметры, что и после первой части эксперимента.

Введение в течение 7 дней четырёххлористого углерода привело к достоверному изменению биохимических показателей состояния печени. Активность АЛТ в сыворотке крови возросла в 7,8 раз, АСТ - в 9,5 раз. Концентрация общего и прямого билирубина в сыворотке крови увеличилась в 4,4 и 3,8 раз соответственно, что указывает на развитие выраженного токсического поражения печени в ходе эксперимента (табл. 3).

Спустя три недели у животных, не получавших полисахариды, вышеуказанные показатели продолжали значительно отличаться от контрольных значений. Активность АЛТ в сыворотке крови была в 6,4 раз выше, чем в контрольной группе, АСТ - в 7 раз. Уровень общего билирубина был в 4,5 раза выше, а прямого - в 4,15. Исходя из полученных результатов, можно говорить об отсутствии самоизлечения у животных, которым был предварительно введён четырёххлористый углерод. У животных, получавших на протяжении трёх недель пектиновые полисахариды в различных дозах, показатели достоверно отличались от аналогичных у группы с CCl_4 .

Введение микрогеля и пектиновых веществ в дозе 10 мг/кг массы тела не привело к изменению биохимических показателей в сыворотке крови. Но увеличение дозы от 50 до 250 мг/кг привело к дозозависимому уменьшению активности АЛТ и АСТ, а также уровня общего и прямого билирубина.

Таблица 3

Эффект от введения пектиновых веществ и микрогеля корзинки подсолнечника на состояние печеночной ткани у крыс с токсическим поражением печени, индуцированным четыреххлористым углеродом

Группа	АЛТ, Ед	АСТ, Ед	Общий билирубин, мкмоль/л	Прямой билирубин, мкмоль/л
7 сутки				
Контроль	0,58±0,04	0,31±0,03	9,79±0,47	5,01±0,26
CCL ₄	4,54±0,26*	2,95±0,12*	43,04±3,12*	19,02±0,94*
28 сутки				
Контроль	0,62±0,03	0,41±0,02	10,95±1,19	5,67±0,24
CCL ₄	3,98±0,21*	2,88±0,21*	48,83±3,17*	23,54±2,01*
ПВ-КП, 10 мг/кг	3,98±0,39*	2,03±0,17*	41,11±3,12*	20,12±1,94*
ПВ-КП, 50 мг/кг	3,02±0,23 ^a	1,89±0,19 ^a	39,75±2,86*	18,08±2,15*
ПВ-КП, 250 мг/кг	1,85±0,18 ^c	0,72±0,52 ^c	18,03±2,05 ^c	9,42±1,17 ^c
МГ-КП, 10 мг/кг	3,89±0,24*	3,01±0,15*	37,51±2,41*	24,02±1,31*
МГ-КП, 50 мг/кг	2,08±0,12 ^a	1,34±0,14 ^a	29,74±2,92 ^a	13,52±2,07 ^a
МГ-КП, 250 мг/кг	1,21±0,11 ^a	1,08±0,12 ^a	15,68±2,03 ^a	10,55±1,67 ^a

Примечание: * - различие достоверно с группой контроль, P<0,001;

^a - различие достоверно с группой CCL₄, P<0,05;

^b - различие достоверно с группой CCL₄, P<0,01;

^c - различие достоверно с группой CCL₄, P<0,001; определенные посредством ANOVA теста с последующим проведением теста Tukey's.

ПВ-КП – пектиновые вещества корзинки подсолнечника;

МГ-КП микрогель корзинки подсолнечника.

Оценка профилактического гепатопротекторного эффекта. Профилактическое гепатопротекторное действие предварительного перорального введения микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника было изучено на белых крысах при их экспериментальной интоксикации четыреххлористым углеродом. (Медведева С.Ю., Данилова И.Г., Гетте И.Ф. и др. Особенности регенераторных процессов в печени при токсическом воздействии ядов различной тропности на фоне модуляции активности макрофагов. – Омский научный Вестник, 2013, №1 (118), с.68-70.).

При изучении влияния предварительного введения микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника на состояние печеночной ткани при экспериментальной интоксикации четыреххлористым углеродом у крыс использовали клинически здоровых белых крыс в количестве 48 голов живой массы 150-200 г. Животные ранее не подвергались токсическому воздействию и содержались в одинаковых условиях.

Белым крысам массой 150-180 г в течение трех недель вводили за 1 час до кормления внутривенно через зонд суспензию исследуемых микрогелей и водорастворимых пектиновых полисахаридов с содержанием сухого вещества 10, 50 и 250 мг/кг массы тела. Контрольная группа животных получала стандартную диету и за 1 час до кормления 1 мл дистиллированной воды. По окончании этой части эксперимента введение микрогелей и пектиновых веществ прекращали, части животных каждой из

групп был дан легкий эфирный наркоз и произведен забор артериальной крови. В полученных образцах крови определяли: активность аланинаминотрансферазы и аспаратаминотрансферазы, а также уровень общего и непрямого билирубина.

В дальнейшем контрольные животные были разделены на две равные группы, одна из которых до окончания эксперимента получала только стандартную диету, а другой дополнительно вводили 10%-ный раствор четыреххлористого углерода в оливковом масле (3 мл/кг) из расчета дозы 300 мг/кг массы тела. Животным из групп, получавшим микрогели и пектиновые вещества, также вводили четыреххлористый углерод согласно указанной дозе. Спустя 7 дней введение четыреххлористого углерода прекращали и под легким эфирным наркозом производили забор артериальной крови. В образцах крови определяли биохимические показатели поврежденной печеночной ткани.

Трёхнедельное введение, как пектиновых веществ, так и микрогелей в дозе от 10, 50 и 250 мг/кг не приводило к достоверному изменению активности АЛТ и АСТ в сыворотке крови, а также содержания общего и прямого билирубина (табл. 4).

Таблица 4

Влияние предварительного введения микрогеля и пектиновых веществ корзинки подсолнечника на состояние печеночной ткани при экспериментальной интоксикации четыреххлористым углеродом у крыс

Группа	АЛТ, Ед	АСТ, Ед	Общий билирубин, мкмоль/л	Прямой билирубин, мкмоль/л
21 сутки				
Контроль	0,68±0,06	0,31±0,02	10,86±1,52	6,01±0,56
ПВ-КП, 10 мг/кг	0,62±0,05	0,29±0,04	12,08±1,12	5,99±0,49
ПВ-КП, 50 мг/кг	0,58±0,04	0,41±0,05	11,79±1,07	6,73±0,54
ПВ-КП, 250 мг/кг	0,66±0,05	0,42±0,06	12,95±1,25	5,95±0,72
МГ-КП, 10 мг/кг	0,81±0,07	0,37±0,03	11,88±1,17	8,06±0,53
МГ-КП, 50 мг/кг	0,69±0,06	0,41±0,05	12,12±1,09	7,84±0,55
МГ-КП, 250 мг/кг	0,80±0,05	0,43±0,04	11,98±1,19	6,55±0,51
28 сутки				
Контроль	0,65±0,11	0,34±0,06	11,01±1,23	5,72±0,83
ССL ₄	4,18±0,21*	2,87±0,18*	41,68±3,65*	18,89±1,66*
ПВ-КП, 10 мг/кг	3,54±0,31*	2,23±0,15*	39,02±4,01*	17,52±1,34*
ПВ-КП, 50 мг/кг	2,87±0,25 ^b	1,85±0,17 ^b	32,12±2,97*	14,67±1,29*
ПВ-КП, 250 мг/кг	1,18±0,13 ^c	1,07±0,09 ^c	17,84±2,11 ^c	10,07±0,54 ^c
МГ-КП, 10 мг/кг	2,75±0,27*	1,87±0,16*	35,63±2,77*	15,83±1,57*
МГ-КП, 50 мг/кг	2,46±0,16 ^a	1,54±0,18 ^a	28,15±3,07*	13,75±1,76*
МГ-КП, 250 мг/кг	1,08±0,11 ^c	0,74±0,10 ^b	15,23±2,13 ^a	7,86±1,12 ^a

Примечание: * - различие достоверно с группой контроль;

^a - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,05;

^b - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,01;

^c - различие достоверно с группой ССL₄, P<0,001; определенные посредством ANOVA теста с последующим проведением теста Tukey's.

У животных, которым предварительно до введения четыреххлористого углерода в течение трёх недель вводили исследуемые пектиновые полисахариды в дозах 50 и 250 мг/кг массы тела, указанные показатели достоверно отличались от группы, получавшей ССL₄. Активность АЛТ и АСТ и содержание общего и прямого билирубина достоверно уменьшились.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что образцы микрогелей и пектиновых веществ подсолнечника, полученные в лаборатории Химии

высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, являются нетоксичными и не оказывающими негативного влияния на организм лабораторных животных. Пектиновые вещества и микрогель, полученные из корзинки подсолнечника, обладают выраженными дозозависимыми гепатопротекторными лечебными эффектами при экспериментальной тетралорметановой интоксикации. При этом наибольшая лечебная эффективность наблюдается после использования пектиновых полисахаридов в максимальной дозе.

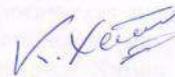
На основании полученных результатов можно рекомендовать микрогели и пектиновые вещества подсолнечника к проведению доклинических испытаний.

Зав. лабораторией фармакологии
института химии АН РТ, д.м.н., профессор



Рахимов И.Ф.

Главный научный сотрудник,
д.м.н., профессор, академик АН РТ



Хайдаров К.Х.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.



Назарова З.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института
химии им. В.И. Никитина
АН РТ, д.х.н., профессор
Мухиidinov З.К.
«13» декабря 2015 г.

А К Т

испытания металлсвязывающей способности пектиновых полисахаридов

Мы, нижеподписавшиеся: зав. лабораторией фармакологии Института химии АН РТ, д.м.н., профессор Рахимов И.Ф., гл. н. с., д.м.н. Хайдаров К.Х., вед.н.с. к.х.н. Назарова З. подтверждаем, что в лаборатории фармакологии Института химии АН РТ в период с 31 августа по 27 ноября 2015 года проведено исследование по определению металлсвязывающей способности пектиновых полисахаридов: микрогелей и пектиновых веществ корзинки подсолнечника и яблочных выжимок, полученных в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Исследование проведено на белых крысах с обеспечением им соответствующих условий содержания и кормления, согласно санитарным нормам.

Цель испытания – фармакологическое исследование на предмет металлсвязывающей способности микрогелей и водорастворимых пектиновых веществ в условиях *in vivo* на модели энтеральной свинцовой интоксикации.

Определение специфической активности.

Прежде чем исследовать металлсвязывающую активность пектиновых полисахаридов, определяли их токсичность при однократном внутрибрюшинном введении интактным животным (крысам). Изучение токсичности показало, что микрогели и пектиновые вещества корзинки подсолнечника и яблочных выжимок относятся к нетоксичным веществам. Установить ЛД₅₀ по Керберу не удалось, так как за весь период наблюдения в опытных и контрольных группах не погибла ни одна крыса.

Металлсвязывающая способность перорального применения микрогелей и водорастворимых пектиновых веществ была изучена на белых крысах при их энтеральной свинцовой интоксикации. (Способ моделирования хронической токсической нефропатии. Рег. номер. 2005109451/14 от 2006.10.27, авторы Датиева Л.Р., Дзукоева Ф.С.).

Для определения металлсвязывающей способности использовали клинически здоровых белых крыс в количестве 96 голов живой массы 150-200 г. Животные ранее не подвергались токсическому воздействию и содержались в одинаковых условиях.

Первая группа - контрольная, получала обычную диету. Вторую группу составили животные, которым энтерально с помощью металлического зонда вводили ацетат свинца в дозе 50 г/кг массы тела один раз в сутки. Остальные животные входили в опытные группы, которым за 40-60 мин до введения ацетата свинца также энтерально вводили один из исследуемых пектиновых полисахаридов в виде раствора (для пектиновых веществ) или суспензии (для микрогеля) в дозах 0,1 г/кг или 0,5 г/кг массы тела. Продолжительность эксперимента составляла 18 дней для дозы 0,1 г/кг и 21 день при дозе 0,5 г/кг. По истечении этих сроков животных декапитировали под легким эфирным наркозом. Навески органов массой около 500 мг высушивали в термостате при температуре 60-80°C в течение суток и определяли содержание свинца.

Установлено, что пероральное введение свинца в течение трех недель способствует быстрому накоплению ионов металла в печени, почках, печени и бедренной кости лабораторных животных. В случае, если одновременно с раствором свинца в организм лабораторных животных вводятся микрогели и пектиновые вещества корзинки подсолнечника, количество свинца, накапливаемого в указанных органах и бедренной кости достоверно уменьшается. Введение пектиновых веществ яблочных выжимок, также

как и лекарственных препаратов энтеросорбентов (Полифепан, активированный уголь), не изменяет уровень абсорбции свинца и его накопление во внутренних органах (табл. 1, 2).

Таблица 1

Содержание свинца в органах крыс, получавших одновременно ацетат свинца и пектиновые полисахариды (0,1 г/кг/сут) в течение 18 дней

Группа животных	Концентрация свинца (мкг/г сухой массы)			
	Печень	Сердце	Почки	Бедренная кость
Контроль	2,9 ± 1,2	7,5 ± 0,8	9,3 ± 0,6	32,6 ± 5,8
Ацетат свинца	11,8 ± 0,9	25,8 ± 1,7	58,4 ± 2,4	317,2 ± 9,2
ПВ-КП (обр.)	9,1 ± 1,6*	17,1 ± 1,3*	36,8 ± 3,1*	301,8 ± 6,1
МГ-КП (обр.)	6,8 ± 1,2*	14,6 ± 0,9*	33,1 ± 2,1*	212,5 ± 12,1*
МГ-КП	7,3 ± 0,7*	15,2 ± 1,5*	34,6 ± 1,8*	236,5 ± 9,8
ПВ-Яв	10,7 ± 1,6	24,3 ± 1,8	50,6 ± 3,2	298,4 ± 8,6
Полифепан	10,7 ± 0,8	22,7 ± 2,4	48,7 ± 2,7	304,5 ± 12,8
Активированный уголь	11,2 ± 0,9	23,6 ± 1,6	49,6 ± 1,8	306,2 ± 9,3

Примечание: здесь и далее данные представлены в виде M ± SEM,

* - P < 0,05 в сравнении с группой «Ацетат свинца».

ПВ-КП (обр.) – водорастворимые пектиновые вещества, полученные из предварительно обработанных раствором хлорида натрия корзинок подсолнечника;

МГ-КП (обр.) – микрогель, полученный из предварительно обработанных раствором хлорида натрия корзинок подсолнечника;

МГ-КП – микрогель, полученный из необработанных корзинок подсолнечника;

ПВ-Яв – водорастворимые пектиновые вещества, полученные из яблочных выжимок.

Таблица 2

Содержание свинца в органах крыс, получавших одновременно ацетат свинца и пектиновые полисахариды (0,5 г/кг/сут) в течение 21 дня

Группа животных	Концентрация свинца (мкг/г сухой массы)			
	Печень	Сердце	Почки	Бедренная кость
Контроль	3,7 ± 0,5	9,7 ± 1,2	10,2 ± 2,9	37,4 ± 5,1
Ацетат свинца	13,1 ± 1,2	27,5 ± 1,6	63,5 ± 3,7	382,5 ± 8,7
ПВ-КП (обр.)	8,5 ± 1,4*	15,8 ± 1,4*	31,7 ± 1,5*	183,1 ± 5,4*
МГ-КП (обр.)	6,1 ± 1,1*	10,3 ± 1,1*	21,4 ± 1,6*	125,1 ± 7,2*
МГ-КП	6,7 ± 0,9*	12,1 ± 1,5*	25,3 ± 1,2*	137,3 ± 11,5*
ПВ-Яв	15,2 ± 1,5	25,2 ± 1,7	54,8 ± 3,1	297,3 ± 15,2
Полифепан	14,7 ± 1,3	26,1 ± 3,4	57,6 ± 2,9	328,8 ± 17,3
Активированный уголь	14,6 ± 1,1	26,8 ± 1,9	62,1 ± 3,4	363,7 ± 104

Примечание* - P < 0,05 в сравнении с группой «Ацетат свинца».

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что микрогель и пектиновые вещества корзинки подсолнечника, полученные в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, способны затормаживать абсорбцию свинца в кишечнике, что отражается в уменьшении количества депонированного свинца во внутренних органах. При испытании был обнаружен дозозависимый эффект при применении данных пектиновых полисахаридов.

На основании полученных результатов можно рекомендовать микрогели и пектиновые вещества подсолнечника к проведению доклинических испытаний.

Зав. лабораторией фармакологии
института химии АН РТ, д.м.н., профессор



Рахимов И.Ф.

Главный научный сотрудник,
д.м.н., профессор, академик АН РТ



Хайдаров К.Х.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.



Назарова З.



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЛИАЛ в г.ДУШАНБЕ**

ул. Бохтар, 35/1, Душанбе

Тел: +99237 2219941, 2271125

05.01.2016 № 4

на № _____

URL: www.msu.tj

e-mail: info@msu.tj

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор
Филиала МГУ имени
М.В. Ломоносова в г. Душанбе,
канд. физ-мат. наук, доцент

С.Х. Мирзоев Мирзоев С.Х.

«05» 01 2016 г.

АКТ

о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс

Настоящий акт составлен об использовании в учебном процессе основных научных результатов, полученных в диссертационной работе Горшковой Раисы Михайловны, выполненной в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан на тему «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Основные результаты исследований Горшковой Р.М. с 2010 г. используются в учебном процессе Естественнонаучного факультета Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе при подготовке бакалавров по направлению 04.03.02 – «Химия, физика и механика материалов», а также при выполнении НИР «Химия ВМС и полимерные наноматериалы».

Декан Естественнонаучного факультета
Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова
в г. Душанбе, канд. геол.-мин. наук

Ф.С. Салихов Салихов Ф.С.

Начальник Учебно-метод. отдела (УМО),
Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова
в г. Душанбе, докт. техн. наук, доцент

Т.М. Умарова Умарова Т.М.

Зав. кафедрой «Фундаментальные
и естественные науки» Филиала МГУ
имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе,
канд. хим. наук, доцент

Х.Ч. Камилов Камилов Х.Ч.