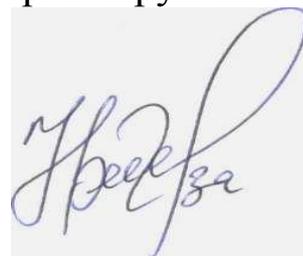


На правах рукописи



БОБОДЖОНОВА ГУЛМИРА НАЗИРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ВОДОПОГЛОЩАЮЩАЯ
СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ РАСПАДА
ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2018 г.

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

Научные
руководители:

Халиков Джурабай Халикович доктор
химических наук, профессор, академик
Академии наук РТ

Горшкова Раиса Михайловна доктор
технических наук, доцент

Официальные
оппоненты:

Новоселов Николай Петрович доктор
химических наук, профессор, заведующий
кафедрой теоретической и прикладной химии
Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий и
дизайна

Слободов Александр Арсеньевич
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической химии Санкт-
Петербургского государственного
технологического института

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
химический факультет, кафедра физической и
коллоидной химии

Защита состоится: «**22**» **августа 2018 г.** в **9⁰⁰** часов на заседании
диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика
Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj;

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии
им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. При разработке современных технологий получения пектиновых полисахаридов из вторичных ресурсов пищевой промышленности основное внимание направлено на увеличение выхода целевых продуктов и создание условий технологического процесса, приводящих к возрастанию содержания уронидных составляющих в составе мономерных звеньев пектиновых макромолекул. Как выход, так и уронидные составляющие пектинов и их производных, с одной стороны, зависят от источника сырья, а с другой – от способа проведения гидролиз-экстракции в статическом или динамическом режимах, а также от заданных физико-химических параметров данного процесса. В обоих режимах, в качестве главных целевых продуктов выделяются две фракции: водонабухающая – гидрогель или микрогель (МГ), и водорастворимая – пектиновые вещества (ПВ). Важнейшими физико-химическими параметрами процесса гидролиз-экстракции, способными регулировать соотношение компонентов распада протопектина (МГ и ПВ), их состав, структуру, молекулярно-массовые характеристики и свойства являются: рН, ионная сила раствора, температура, давление, а при проведении экстрагирования в динамическом режиме появляется дополнительный фактор – скорость потока гидролизующего раствора. В связи с этим выявление возможности непосредственного управления физико-химическими характеристиками и свойствами пектиновых полисахаридов путём регулирования перечисленных параметров процесса их получения, представляет собой актуальную задачу.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является изучение воздействия режима и физико-химических параметров процесса гидролиз-экстракции на выход и моносахаридный состав компонентов распада протопектина (ПП) растительных материалов и обусловленные им набухаемость и растворимость в воде. В связи с поставленной целью, задачами настоящего исследования были:

- проведение сравнительного исследования воздействия режима гидролиз-экстракции и физико-химических параметров (рН, ионная сила и скорость потока) на выход и моносахаридный состав компонентов реакции;
- изучение кинетики набухания микрогеля корзинки подсолнечника (КП) при различных рН, расчёт кинетических параметров набухания и реакций, сопровождающих этот процесс;
- изучение условий фазового перехода пектиновых гидрогелей в раствор и построение соответствующих фазовых диаграмм;
- исследование сорбционной способности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину в условиях *in vitro* и *in vivo*.

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

ществ и пищевых ингредиентов на основе биополимеров (ГР 0116ТJ00543 от 2016г).

Методы исследования и использованная аппаратура. В качестве объектов исследования использовались высушенные и измельченные корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию протопектина КП в динамическом режиме (ДР) проводили в растворе HCl в колончатом экстракторе, при фиксированных значениях pH, температуры и скорости потока. На выходе из колонки экстракт, изолированный по 50 мл, нейтрализовали гидроксидом аммония и разделяли на три фракции: МГ, ПВ и ОС. В статическом режиме (СР) гидролиз КП проводили в закрытой системе в течение 60 мин, при $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$, гидромодуле 1 : 20 и непрерывном перемешивании. Экстракт разделяли на фракции МГ, ПВ и ОС аналогично ДР.

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

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

Научная новизна работы:

- Проведены сравнительные исследования гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника в статическом и динамическом режимах в зависимости от pH (1.05-5.6), ионной силы ($C(\text{NaCl})$ 0-3 моль/л) и скорости потока (3-6 мл/мин) гидролизующего раствора. Определены значения выхода и моносахаридного состава компонентов распада - микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов.
- На основании сравнительного исследования значений выхода и моносахаридного состава продуктов гидролиз-экстракции КП в условиях статики и динамики, в области pH от 1.05 до 5.6, концентрации раствора NaCl от 0 до 3 моль/л выявлена оптимальная область варьирования параметров реакции, приводящих к увеличению выхода отдельных компонентов распада ПП КП – МГ, ПВ и ОС.
- Выявлена исключительная роль скорости потока гидролизующего раствора в условиях динамического режима, приводящего с ростом её значения, к симбатному увеличению содержания всех компонентов реакции распада ПП – МГ, ПВ и ОС. При этом суммарное содержание основных компонентов МГ и ПВ достигает до 30 процентов от массы исходного сырья.
- На основании данных кинетики и равновесного набухания микрогеля корзинки подсолнечника в широкой области pH продемонстрирована преимущественная роль полиэлектролитического эффекта в проявлении МГ высокой набухаемости в кислой и щелочной области, с минимальным значением в нейтральной области.
- Впервые на основании данных растворимости микрогеля определена концентрационная зависимость температуры фазового (T_c) и критического

значения температуры (T_k) перехода, а также, с использованием уравнения Флори, произведён расчёт θ –температуры раствора пектиновых полисахаридов в воде.

Практическая значимость работы. Полученные данные могут являться базой для разработки высокопроизводительной технологии получения пектиновых полисахаридов и создания на основе микрогеля и пектиновых веществ подсолнечника новых нетоксичных биологически активных веществ для удаления из желудочно-кишечного тракта экзогенных и эндогенных токсинов, таких как ионы тяжёлых металлов, билирубина, а на основе олигосахаридов – эффективной алкопротекторной добавки, снижающей токсическое действие этилового спирта.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты сравнительного изучения гидролиз-экстракции ПП КП в статическом и динамическом режимах в зависимости от рН, ионной силы и скорости потока гидролизующего раствора и оптимизации параметров реакции.
- Влияние скорости потока гидролизующего раствора на возрастание выходов всех компонентов реакций распада ПП – МГ, ПВ и ОС.
- Экспериментальные данные по кинетике и равновесному набуханию МГ КП в широкой области рН и выявлении роли полиэлектролитического эффекта в этом процессе.
- Результаты растворимости МГ, определение концентрационной зависимости температуры фазового (T_c) и критического значения температуры (T_k) перехода, а также данные по расчёт θ –температуры раствора пектиновых полисахаридов в воде.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах и 21 материал конференций.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международной конференции “Комплексный подход к использованию и переработке угля” (г. Душанбе, 2013 г), Международной НПК «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Ташкент 2013 г), Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2014» (г. Москва, 2014 г), Республиканской научно-практической конференции «Роль молодёжи в решении важнейших проблем в процессе глобализации» (г. Душанбе, 2014 г), Международной научно-практической конференции, посвящённой 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (г. Душанбе, 2015 г), Международной НПК XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (г. Душанбе, 2015г), Международной НПК XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (г. Душанбе, 2016г), Международной НПК VI Ломоносовские чтения «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук» (Душанбе, 2016г), Международной конференции «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Ташкент 2013 г), VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2017» (г. Москва,

2017 г), XIV Нумановских чтениях с международным участием «Вклад молодых учёных в развитие химической науки» (г. Душанбе 2017).

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 108 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатов исследований и их обсуждения, выводов. Иллюстрирована 28 рисунками, 14 таблицами. Список использованной литературы включает 175 наименований.

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

В литературном обзоре (Глава 1) изложены краткие сведения, имеющиеся в первоисточниках, о природных и синтетических полимерных гидрогелях, об их строении и способах получения из мономеров на основе полисахаридов, обладающих собственной биологической активностью и синтезу гидрогелей путём сшивки макромолекул. Анализируется возможность использования природных полимеров, таких как хитозан, альгиновая кислота и пектиновых полисахаридов в качестве основы для синтеза гидрогелей. Представлены сведения о термообратимых гидрогелях. Специальный раздел посвящен практическому использованию гидрогелей. В этом разделе обращается внимание на использование гидрогелей в качестве трансдермальных систем доставки лекарственных препаратов, для создания парентальных систем, а также полимерных пролонгаторов. Рассмотрены вопросы применения гидрогелей в косметической и фармацевтической отрасли промышленности, а также недостатки гидрогелей, обнаруженные при их применении на практике.

В экспериментальной части (Глава 2) приведена характеристика исходных материалов, реагентов и рабочих растворов, методика проведения гидролиз-экстракции в условиях статического и динамического режимов, методика количественного анализа функциональных групп пектиновых полисахаридов, содержания звеньев галактуроновой кислоты (ГК), степени растворения и набухания.

В Главе 3 «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором при проведении гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режимах. Обсуждается воздействие pH и скорости потока гидролизующего раствора на выход и качество компонентов распада протопектина корзинки подсолнечника. Показаны результаты изучения кинетики набухания гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника в широкой области изменения pH раствора, на которых рассчитаны значения постоянных набухания в зависимости от pH и сделан вывод о природе узлов трёхмерной сетки, образованной ионами кальция, водородными связями, гидрофобными взаимодействиями цепей сополимера галактуроновой кислоты. Представлены также результаты исследования процесса перехода гидрогеля в раствор и построение соответствующих фазовых диаграмм. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Влияние рН, фонового электролита и скорости потока на гидролиз-экстракцию корзинки подсолнечника в динамическом режиме

Целью данной части работы явилось выявление воздействия рН, ионной силы и скорости потока гидролизующего раствора на распад ПП КП, а также на выход и содержание уронидной составляющей пектиновых полисахаридов, полученных в условиях динамического режима.

Действие скорости потока.

Исследование процесса распада протопектина в ДР были проведены при температуре процесса 85°C, скорости потока элюанта от 3 до 6 мл/мин, при $pH_{исх}=1,2$. Объем выхода раствора-гидролизата разделяли на восемь фракции по 50 мл. В пределах каждой фракции пектиновые полисахариды разделяли на три фракции: водонабухающую часть (гидрогель), условно названную нами микрогель (МГ), отделяли центрифугированием, осаждением этиловым спиртом из маточного раствора выделяли пектиновые вещества (ПВ) и выпариванием оставшегося раствора – олигосахариды (ОС).

В качестве примера в таблицах 1 и 2 приведены значения выхода для каждой фракции МГ, ПВ и ОС, рассчитанные в процентах по отношению к исходному количеству сухих КП, при скорости потока гидролизующего раствора 5 мл/мин, а также содержание остатков ГК и их метоксилированных звеньев во фракциях МГ и ПВ, а также экспериментальные данные по численным значениям кислотных и эфирных чисел.

На рисунке 1 представлено изменение суммарного содержания фракций МГ, ПВ и ОС в зависимости от исходного значения скорости потока. Возрастание скорости потока гидролизующего раствора приводит к пропорциональному увеличению всех компонентов реакции – МГ, ПВ и ОС. При этом содержание основных компонентов МГ и ПВ очень близки между собой, хотя имеется тенденция к увеличению содержания первого по сравнению второго, с ростом скорости потока. Суммарное содержание этих продуктов, в зависимости от скорости потока, достигает от 20 до 30 процентов, что значительно больше, чем выход пектиновых полисахаридов в СР. Наибольшее количество продуктов распада ПП приходится на долю ОС, содержание которых находится в области 20% и мало изменяется с изменением скорости потока. Наиболее ценные продукты распада ПП – МГ и ПВ достигают 30%. Распад ПП составляет почти 60%. Данный факт доказывает, что при гидролиз-экстракции в динамическом режиме выделяется намного больше гидролизованного протопектина, по сравнению с другими способами получения пектиновых полисахаридов. Несмотря на близость суммарных выходов МГ и ПВ, распределение этих фракций внутри объемов выхода существенно различаются (рис. 2). С ростом скорости потока растворителя максимум выхода МГ смещается в сторону меньшего объема и наибольшее значение, при скорости потока 6 мл/мин, достигается в области 150 мл, в то время как максимум выхода ПВ находится в области более 300 мл. При этом выход ПВ в 2.5 - 3 раза меньше, чем МГ (рис 2).

Таблица 1
Выход и параметры фракций МГ

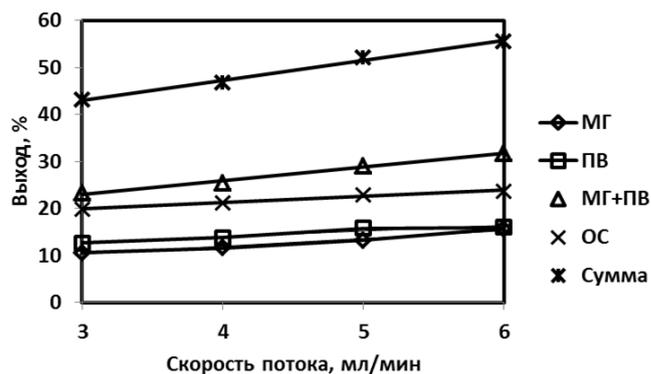
V р-ра, мл	Выход, %	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %
50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	1.13	63.00	10.44	5.04	32.56
150	6.54	81.00	9.18	7.02	43.33
200	3.27	72.00	9.54	6.12	39.08
250	1.54	66.00	10.80	4.68	30.23
300	0.53	64.20	10.98	4.50	29.07
350	0.22	62.40	11.16	4.32	27.91
400	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	13.23	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 2
Выход и параметры фракций ПВ

V р-ра, мл	Выход, %	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	СЭ, %	ОС, %
50	0.18	40.2	10.26	4.86	32.14	0.40
100	0.27	55.2	9.90	5.22	34.52	1.48
150	0.33	63.0	9.54	5.76	37.65	1.68
200	1.78	70.2	8.46	7.02	45.35	1.85
250	3.10	75.0	8.10	7.56	48.28	2.37
300	3.20	73.8	8.28	7.38	47.13	3.12
350	3.35	67.9	8.82	6.66	43.02	4.89
400	3.60	61.2	9.54	5.94	38.37	7.15
Сумма	15.81	-	-	-	-	22.94

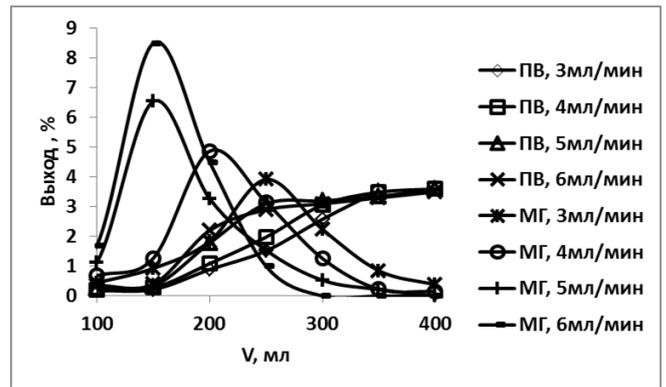
регулировать молекулярную массу компонентов распада ПП, а также, выход МГ и ПВ. Важность такого подхода заключается в том, что путём регулирования скорости потока растворителя, наряду с другими параметрами процесса, можно направить реакцию распада ПП преимущественно в сторону получения МГ или ПВ.

Рис. 1. Действие скорости потока гидролизующего раствора на распределение продуктов распада протопектина. $T=85^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1,2$.



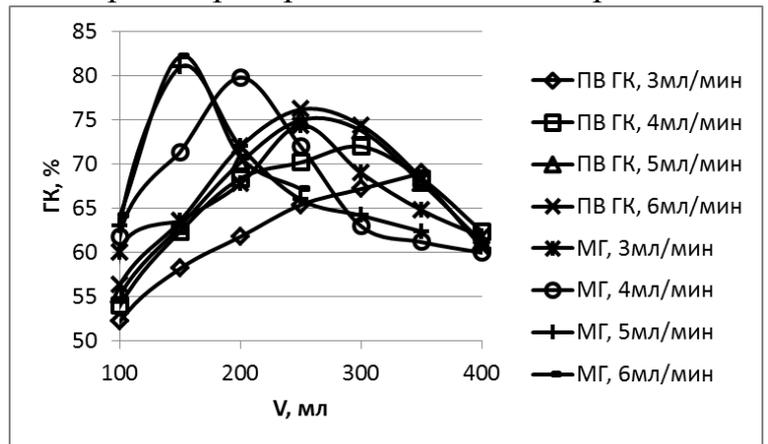
Так, например, при скорости потока 3 мл/мин выход МГ и ПВ в области максимума ($V=250$ мл) практически находится на одном уровне, а при скорости 6 мл/мин выход МГ почти в 3 раза больше, чем ПВ и максимум выхода этих компонентов, соответственно, приходится на 150 и 300 мл. Такое распределение МГ и ПВ в зависимости от объёма выхода является косвенным доказательством ранее выдвинутых предположений о последовательности распада ПП на МГ и далее на ПВ. В динамическом режиме с изменением скорости потока удаётся ре-

Рис. 2. Зависимость выхода МГ и ПВ от объёма выхода при различных скоростях потока гидролизующего раствора. $T=85^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1,2$.



Что касается ОС, с ростом скорости потока происходит снижение его выхода, что связано, по-видимому, с уменьшением процесса деструкции макромолекул ПП из-за снижения контакта гидролизующего раствора с растительным материалом.

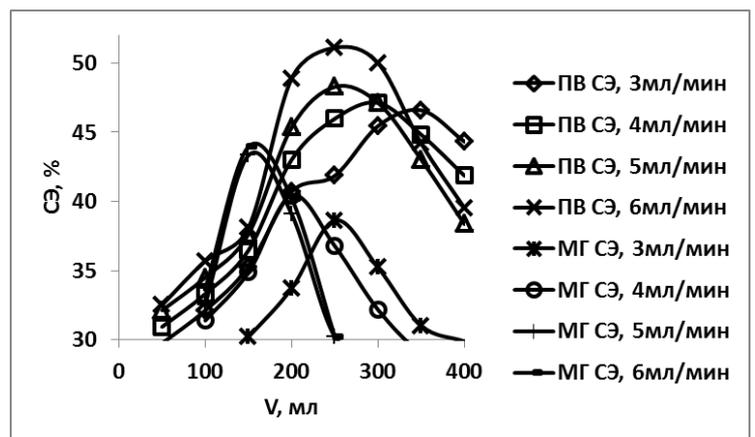
Рис. 3. Содержание остатков ГК в МГ и ПВ в зависимости от объёма выхода компонентов при различной скорости потока гидролизующего раствора. $T=85^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1,2$.



Наряду с перераспределением выходов компонентов распада протопектина – МГ, ПВ и ОС существенное изменение претерпевает и распределение моносахаридных остатков в макромолекулах соответствующих продуктов.

При этом, чем больше выход МГ, тем выше в нём содержание ГК (рис. 3), а степень этерификации ГК выше в ПВ, несмотря на меньший выход, (рис. 4), что обуславливает хорошую растворимость ПВ в воде с ростом в них этерифицированных остатков ГК.

Рис. 4. Содержание этерифицированных остатков ГК в МГ и ПВ в зависимости от объёма выхода компонентов при различной скорости потока гидролизующего раствора. $T=85^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1,2$.



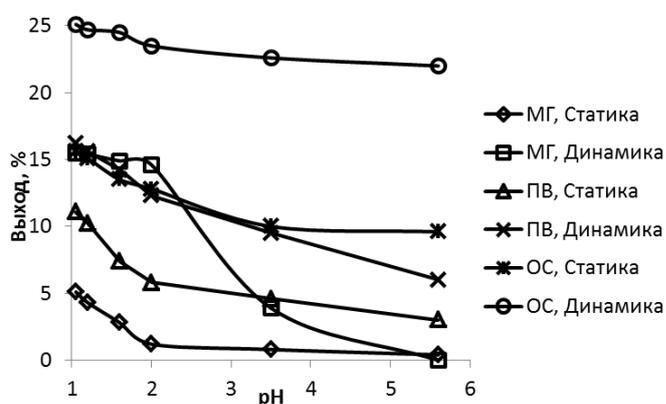
Таким образом, изучение воздействия скорости потока гидролизующего раствора на

выход и моносахаридный состав компонентов распада ПП КП показывает возможность широкого варьирования этих параметров непосредственно на стадии получения пектиновых полисахаридов с получением широкого набора водонабухающих и водорастворимых продуктов на основе природных макромолекулярных полиэлектролитов.

Влияние кислотности раствора и фонового электролита. На рисунке 5 приводится значение выхода фракций МГ, ПВ и ОС при различных величинах рН раствора в условиях гидролиза-экстракции в СР и ДР. На данном рисунке видно, что наибольшее значение выходов всех компонентов распада ПП (МГ, ПВ, ОС) наблюдается при минимальных, из выбранных значений рН раствора (рН от 1.05 до 1.2) и происходит пропорциональное снижение выходов до значений рН=2. В этой области значений рН, выход МГ в ДР более чем в 3 раза превышает выход МГ в СР, а значение этого параметра для ПВ в аналогичных условиях в 1.5 раза больше. Выход олигосахаридов достаточно высокий, как для СР, так и для ДР. Это, скорее всего, связано с распадом боковых ответвлений макромолекул пектиновых полисахаридов, состоящих в основном из остатков нейтральных сахаров.

Последующее возрастание значений рН гидролизующего раствора, как и ожидалось, приводит к пропорциональному снижению выходов всех компонентов реакции – МГ, ПВ и ОС.

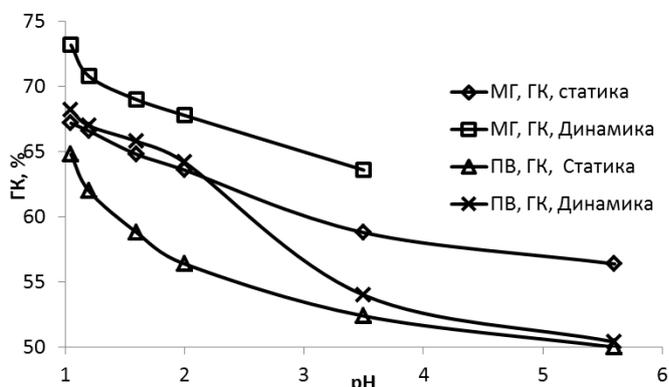
Рис.5. Действие рН гидролизующего раствора на выход продуктов распада протопектина КП в СР и ДР. Т=85°С.



При прочих равных условиях содержание всех компонентов реакции распада ПП КП в ДР больше, чем в СР. Одним из основных параметров, определяющих качество пектиновых полисахаридов, является содержание звеньев галактурановой кислоты (рис. 6) и степень их этерификации (рис. 7).

На рисунке 6 видно, что содержание ГК, при прочих равных условиях в МГ больше, чем в ПВ и в зависимости от режима гидролиз экстракции в области рН от 1.05 до 3.5 происходит возрастание значение этого параметра от 53 до 74%, т.е. более, чем на 20%.

Рис. 6. Содержание звеньев ГК в МГ и ПВ, полученных в условиях СР и ДР. Т=85°С.



Это существенное изменение величины данного параметра и приводит к значительному улучшению качества соответствующих продуктов распада ПП КП. Во всех случаях возрастание содержания звеньев ГК в моносахаридном составе пектиновых полисахаридов независимо от условий гидролиз-экстракции, по-видимому, связано с распадом ПП КП, в основном по связям, образованным остатками нейтральных сахаров.

Рис. 7. Содержание этерифицированных звеньев ГК в МГ и ПВ, полученных в условиях СР и ДР. $T=85^{\circ}\text{C}$.

Устойчивость участков цепи, содержащих остатки ГК, по-видимому, связана с межмолекулярным образованием при участии карбоксильных групп и ионов кальция.

Что касается влияния режимов гидролиз экстракции на содержание звеньев ГК в продуктах распада ПП КП, то как видно на рисунке 6 содержание ГК, во всех продуктах распада в условиях ДР больше, чем СР. Это связано, по-видимому, с неизменностью величины рН в потоке гидролизующего раствора в условиях ДР и увеличением рН раствора в условиях СР. Относительно степени этерификации ГК следует отметить, что с увеличением величины этого параметра растворимость пектиновых полисахаридов возрастает и, естественно, они из МГ переходят во фракцию ПВ. Действительно, как видно на рисунке 7 в целом все продукты распада ПП КП содержат низкоэтерифицированные звенья ГК. Тем не менее, при прочих равных условиях содержание этерифицированных звеньев в ПВ больше, чем в МГ. В области рН от 1.05 до 3.5 величина этого параметра изменяется от 20% в МГ, полученном в условиях СР, до 45% в ПВ, полученных в условиях ДР.

Таким образом, проведение процесса гидролиз-экстракции КП в условиях СР и ДР и широкой области рН гидролизующего раствора показало значительное преимущество второго способа по сравнению с первым, заключающееся в увеличении выходов как МГ, так и ПВ одновременно с возрастанием содержания уронидных составляющих моносахаридного состава, приводящего к улучшению качества продуктов распада протопектина КП.

Учитывая улучшение основных показателей продуктов распада ПП КП в условиях ДР по сравнению с СР, дальнейшее изучение процесса проводили в ДР проводя предварительную промывку исходного сырья в колонке раствором хлорида натрия разной концентрации с последующей гидролиз-экстракцией. Предполагается, что при этом происходит ионообменная

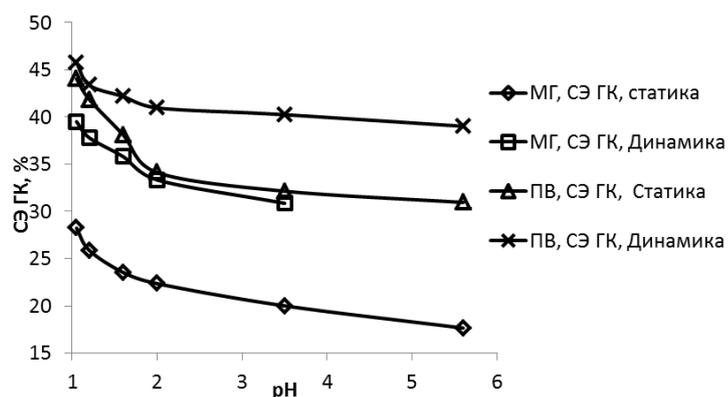
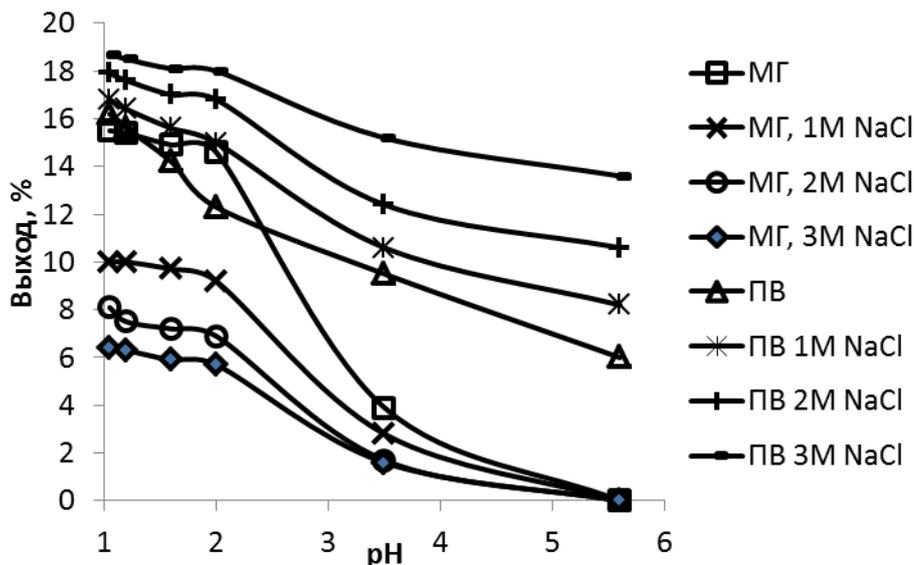
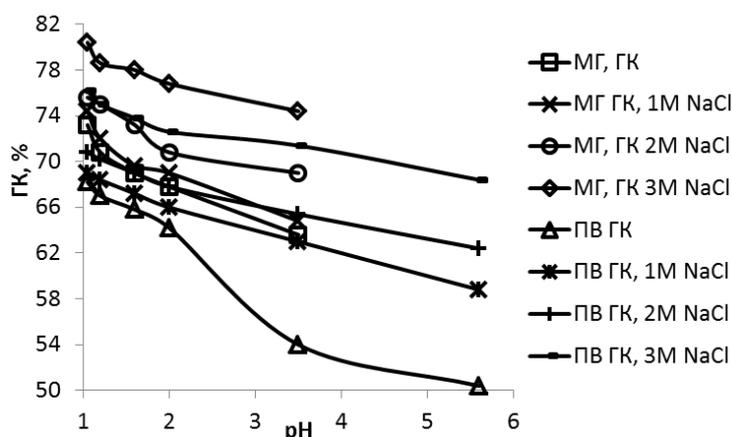


Рис.8. Зависимость выхода МГ и ПВ от рН при предварительной обработке КП раствором хлорида натрия разной концентрации. $T=85^{\circ}\text{C}$.



реакция, с одновременным разрушением связей, образованных ионами кальция с карбоксильными группами остатков ГК и его замена на ионы натрия. На рисунке 8 приводится зависимость выхода компонентов распада ПП КП, предварительно обработанными растворами NaCl разной концентрации. Как видно на рисунке 8, при прочих равных условиях, в полном соответствии с высказанным предположением, с увеличением концентрации NaCl из-за вымывания ионов кальция из матрицы ПП происходит снижение выхода МГ с одновременным увеличением выходов водорастворимых ПВ.

Рис.9. Содержание остатков ГК в МГ и ПВ при различных рН гидролизующего раствора. T=85°C.



При этом в области рН 1.05 до 2.0 выход МГ снижается

от 16 до 6%, а выход ПВ возрастает от 12-16 до 19%, одновременно возрастает содержание звеньев ГК достигая более 80% в МГ (рис. 9) и в ПВ до 75%.

Предварительная обработка раствором NaCl приводит к возрастанию степени этерификации, как МГ, так и ПВ, достигая соответственно до 40 и 53%.

Механизм воздействия концентрации неорганических ионов, как уже было показано сотрудниками лаборатории ВМС Института химии АН РТ, заключается в ускорении реакции не только под действием кислоты, но и ему способствует анионы и молекулы недиссоциированных кислот на основании следующей формулы:

$$v = v_0 + (k_{A^-} + k_M \frac{[HA]}{[A^-]})[A^-], \text{ где, } [A^-] - \text{концентрации аниона.}$$

v_0 - скорость реакции в отсутствии неорганической соли.

Скорость реакции образования ПВ на основании этого уравнения при гидролиз-экстракции ПП должна увеличиваться по прямой линии с повышением концентрации соли, дающей анион A^- . В таблице 3 приводится взаимосвязь скорость реакции от концентрации NaCl в соответствии с приведённым уравнением в исследованной области рН гидролизующего раствора.

Как видно из данных таблицы 3 во всей области рН гидролизующего раствора с ростом концентрации соли скорость реакции образования ПВ возрастает по уравнению прямой линии с коэффициентом корреляции (R^2) во всех случаях более 0,96.

Таблица 3

Уравнение корреляции, описывающее взаимосвязь скорости образования ПВ от концентрации NaCl при распаде ПП КП при различных рН в условиях ДР

рН	Уравнение корреляции	R ²
1.05	$v(\text{ПВ}) = 0.0143[\text{NaCl}] + 0.2685$	0.9888
1.2	$v(\text{ПВ}) = 0.0165[\text{NaCl}] + 0.2590$	0.9945
1.6	$v(\text{ПВ}) = 0.0218[\text{NaCl}] + 0.2377$	0.9969
2.0	$v(\text{ПВ}) = 0.0315[\text{NaCl}] + 0.2115$	0.9692
3.5	$v(\text{ПВ}) = 0.0315[\text{NaCl}] + 0.1515$	0.9609
5.6	$v(\text{ПВ}) = 0.0420[\text{NaCl}] + 0.0970$	0.9947

Таким образом, изучение воздействия рН и ионной силы, наряду с такими параметрами как температура, давление и скорость потока гидролизующего раствора на выход и моносхаридный состав компонентов распада ПП КП показывает, что они также оказывают существенное влияние

на формирование структуры и свойства пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника.

2. Набухаемость гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника в воде

Набухание полимеров в растворителе, в частности в воде является важнейшей стадией растворения полимеров. Изучение кинетики и термодинамики процесса набухания макромолекулярных систем позволяет установить наличие различных надмолекулярных образований, линейной и сетчатой структуры макромолекул, которые в свою очередь влияют на комплекс физико-механических свойств соответствующих продуктов. Пектиновые полисахариды по своей сути являются сетчатым природным полимером и располагаются в межклеточной области растительных материалов в виде протопектина. Поэтому при кислотной гидролиз-экстракции растительного сырья, в качестве главных продуктов выделяются водонабухающая фракция – гидрогель (микродель) и водорастворимая – пектиновые вещества (ПВ). В предыдущем разделе нами приведены различные способы регулирования значений выхода МГ и ПВ, которые позволяют управлять процессом гидролиз-экстракции в сторону преимущественного увеличения выхода, как первого, так и второго компонента распада протопектина. Несмотря на множество сведений о структуре и свойствах пектиновых веществ в литературе имеется очень мало данных об аналогичных свойствах гидрогеля пектиновых полисахаридов. В связи с этим целью настоящей части работы явилось изучение кинетики набухания МГ КП при различных рН, расчёт кинетических параметров набухания и реакций, сопровождающих этот процесс.

Гидрогели пектиновых полисахаридов КП были получены в статическом режиме при температуре 85°C, продолжительности реакции гидролиз-экстракции 60 минут и последующем центрифугированием раствора гидролизата. Характеристики полученного гидрогеля были следующими: выход гидрогеля 3.35%, содержание ГК – 66.6%, содержание этерифицированных групп ГК – 25.88%, содержания ионов кальция – 4.25%. Степень набухания гидрогеля (S) в воде определяли как количество поглощённой по-

лимером жидкости (V), отнесённое к единице объёма исходного полимера (V_0) и рассчитывали по формуле: $S=(V-V_0)/V_0$.

По экспериментальным данным зависимости степени набухания (S) от продолжительности процесса (t) (рис. 10), предполагая возможность его описания кинетическим уравнением первого порядка ($dS/dt=k_{\text{наб}}(S_{\text{пр}}-S)$), были рассчитаны значения предельной степени набухания ($S_{\text{пр}}$), а используя интегральную форму этого уравнения: $\ln(S_{\text{пр}}-S)=\ln S_{\text{пр}}-k_{\text{наб}}t$ значения постоянно-го набухания ($k_{\text{наб}}$) (рис.11, табл.4). На рис. 10 видно, что набухание гидрогеля в воде при различных значениях рН происходит очень быстро, достигая почти своего предельного значения в течение 20 минут. Наименьшее значение предельного набухания гидрогеля КП наблюдается в нейтральной области, а максимальное – в щелочной. Начальная область кинетики набухания достаточно хорошо описывается уравнением первого порядка (рис. 11), что видно по данным достоверности аппроксимации прямых линий (R^2), которые, за исключением значения рН 1.0 и 3.5, во всех случаях составляют величины более 0.95 (табл. 4).

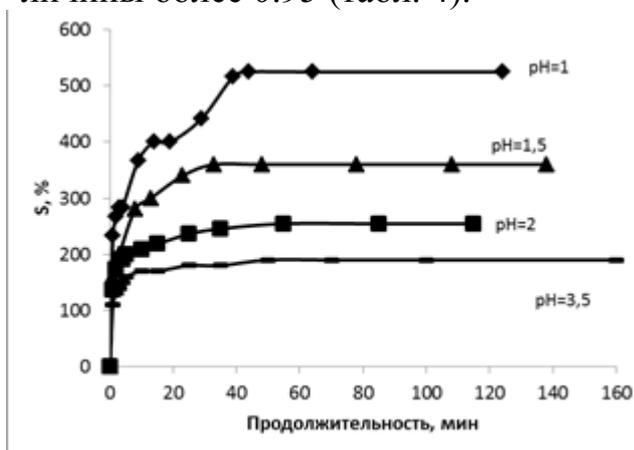


Рис.10. Зависимость степени набухания гидрогеля КП от продолжительности процесса при различной кислотности раствора.

Следует обратить также внимание на абсолютную величину $k_{\text{наб}}$, которая остаётся постоянной и равной величине $0,1042 \pm 0,0278$ вплоть до значения рН более 8, а затем достаточно резко возрастает (табл. 4).

При обсуждении водопоглощающих способностей гидрогелей КП следует особое внимание обратить на структуру исходного полисахарида, наличие или отсутствие сетчатой структуры, природу соответствующих узлов, наличие ковалентных, ионных или водородных связей. Известно, что исходный протопектин представляет собой сетчатый полимер, где узлы пространственной сетки образованы связями ионов кальция с карбоксильными группами остатков галактуроновой кислоты. Кроме этого в стабилизации сетчатой структуры могут участвовать водородные связи, в особенности в нейтральной области рН.

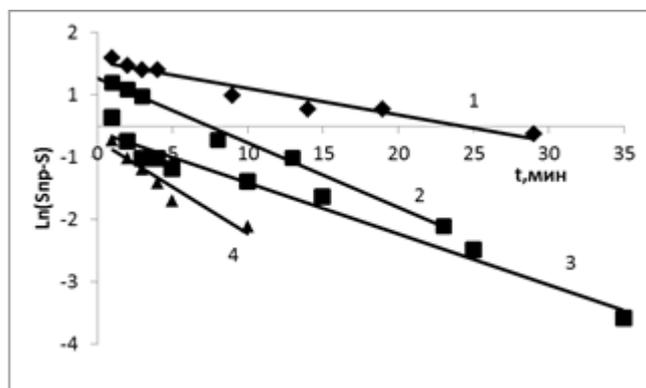


Рис.11. Кинетика набухания гидрогеля КП в начальной области процесса при различной кислотности раствора. рН=: 1.0 (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.5 (4).

Таблица 4

Корреляционные уравнения и величина достоверности аппроксимации (R^2), описывающие начальную кинетику набухания гидрогеля КП при различной кислотности раствора

pH	Уравнение корреляции	R^2	$k_{\text{наб}}$
1.00	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.0425t + 1.0248$	0.9438	0.043
1.50	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.1036t + 0.7646$	0.9916	0.104
2.00	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.0819t - 0.0894$	0.9684	0.082
3.50	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.1498t - 0.2351$	0.9215	0.150
7.02	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.1346t - 0.3154$	0.9755	0.135
8.08	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.1113t + 0.4082$	0.9642	0.111
9.09	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.4836t + 1.1671$	0.9767	0.484
10.02	$\text{Ln}(S_{\text{пр}} - S) = -0.4836t + 1.1671$	0.9767	0.484

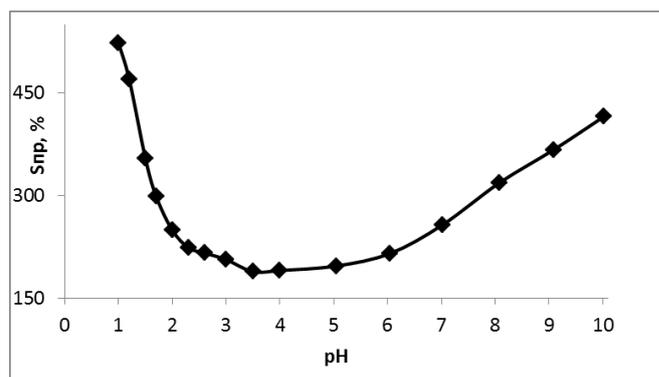
Именно этим, а также значением рК пектиновых веществ, равным приблизительно четырём, по-видимому, обуславливается низкое значение предельного набухания ($S_{\text{пр}}$) гидрогелей в этом интервале рН (рис. 12). В низкой области рН под действием кислоты может происходить частичное извлечение ионов кальция, что приводит к

снижению эффективности сшивки и возрастанию степени набухания. В щелочной области рН может происходить омыление сложноэфирной группы остатков галактуроновой кислоты.

Рисунок 12 – Зависимость предельного набухания ($S_{\text{пр}}$) гидрогеля КП от рН раствора.

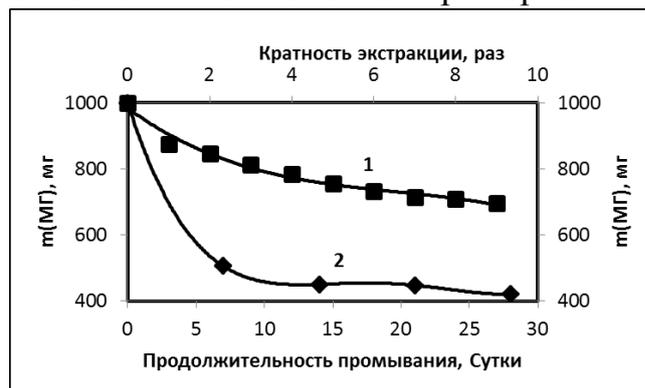
Оба процесса приводят к возрастанию числа карбоксильных групп в цепи полимера и влияют на степень их диссоциации. Снижение числа узлов сетки и взаимное отталкивание ионогенных групп естественно приводят к дальнейшему возрастанию степени набухания гидрогеля. Последующему увеличению степени набухания способствует, также разрыв межмакромолекулярных водородных связей под действием отмеченных процессов. Суммарное воздействие этих процессов наблюдается в эксперименте в виде резкого возрастания удельной скорости (табл.4) и дополнительного набухания гидрогеля (рис. 12), выражающегося в проявлении его максимальной водопоглощающей способности в щелочной области рН.

На основе вышепредставленных экспериментальных результатов можно заключить, что гидрогель пектиновых полисахаридов, в первом приближении состоит из нерастворимых (МГ_n) и растворимых (МГ_p). В первом случае сетчатая структура образована межмакромолекулярными связями ионов кальция с карбоксильными группами остатков галактуроновой кислоты, описываемыми моделью, подобной структуре «яичной коробки». Термодинамическая устойчивость второго составляющего МГ обусловлена, по-видимому, сетчатостью, образованной межмолекулярными водородными связями. Действительно, как видно на рисунке 13, при многократной экс-



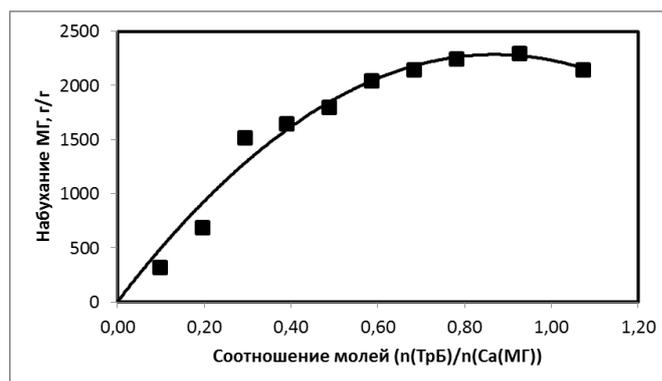
тракции или промывании проточной водой удаётся разделить исходный гидрогель на фракции $MГ_n$ и $MГ_p$ при соотношении компонентов примерно 1:1.

Рисунок 13 - Изменение массы микрогеля при многократной экстракции (1) и непрерывном промывании проточной водой (2).



То, что ионы кальция играют существенную роль в формировании узлов трёхмерной сетки и, в свою очередь, их количество определяет набухающую способность гидрогеля, прямо следует из данных экспериментов при варьировании содержания сшивающего агента. На рис. 14 приводится график изменения набухаемости пектиновых гидрогелей при титровании раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (Трилона Б.).

Рисунок 14 - Зависимость набухаемости $MГ$ КП от соотношения молей Трилона Б и ионов кальция.



На рис. 14 видно, что по мере удаления ионов кальция из $MГ$, его набухаемость резко возрастает, достигая предельного значения при соотношении компонентов, близком к единице, т.е. в области минимальной сшивки или при отсутствии узлов посредством ионов кальция. Однако, несмотря на полное отсутствие узлов, образованных ионами кальция и фактическое превращение трёхмерной сетки в линейную структуру, полного растворения компонентов при данной концентрации может не произойти. Это может быть фазовым разделением из-за высокого значения молекулярной массы макромолекул и наличия межмакромолекулярных водородных и гидрофобных связей.

3. Переход гидрогель-раствор в водной системе пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника

Характерной особенностью гидролиз-экстракции в динамическом режиме, по сравнению со статическим, является то, что одновременно с процессом кислотного гидролиза происходит фракционирование компонентов распада ПП растительного сырья. Перераспределение выходов продуктов распада ПП вызывает вопрос о взаимосвязи процесса гелеобразования пектиновых полисахаридов, условно названных микрогелями с их молекулярной массой. В связи с этим целью настоящей части работы явилось изучение

процесса перехода гидрогеля в раствор и построение соответствующих фазовых диаграмм.

В данной части работы в качестве сырья использовались корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию проводили при постоянной температуре 85°C, pH=1.2 и скорость потока 6 мл/мин. Были выделены четыре фракции гидрогеля (табл.5). Из данных таблицы 5 следует, что фракции МГ в потоке гидролизующего раствора выделяется во фракциях 100-250 мл. Пектиновые вещества содержится во всех фракциях, причём уменьшение выхода

Таблица 5
Выход фракций МГ, ПВ и содержание в них остатков ГК

Объем выхода, мл	Выход МГ, %	ГК, %	Выход ПВ, %	ГК, %
50	0	0	0.25	40.8
100	1.70	64.2	0.35	56.4
150	8.50	82.2	0.40	63.6
200	4.50	70.8	2.20	72.0
250	1.00	67.2	2.90	76.2
300	0	0	3.10	74.4
350	0	0	3.30	68.4
400	0	0	3.50	60.6
сумма	15.7		16.0	

МГ приводит к росту концентрации ПВ во фракциях, что связано, как уже отмечались нами ранее с последовательностью реакции распада ПП. В связи со значительным возрастанием выхода МГ в динамическом режиме гидролиза ПП естественным является вопрос о структуре макромолекул и его молекулярных параметрах. Эти физико-химические величины, как правило, измеряются в разбавленном растворе, что является стимулом для изучения растворимости МГ в воде при различ-

ной температуре и концентрации раствора. Предварительное определение температуры фазового перехода на свежевыделенных фракциях МГ показаны в таблице 6. Из этих данных видно, что температура фазового перехода МГ в выбранной области pH и сопоставимых концентрациях слабо зависит от кислотности раствора. Для обнаружения максимального значения температуры фазового перехода ($T_{кр}$) в системе МГ-раствор для различных фракций были определены значения температуры фазового перехода (T_c) при различных концентрациях МГ в растворе. Показано, что для всех фракций хотя наблюдается схожая зависимость температуры перехода гель – раствор, точка максимума T_c , даже при значительно высокой концентрации не проявляется.

В связи с этим нами была проведена экстраполяция соответствующих кривых в области более высокой концентрации путём подбора соответствующих уравнений корреляции (рисунок 15). Для этих фракций определены значения молекулярных масс и подобраны корреляционные уравнения, связывающие температуру фазового перехода (T_p) с концентрацией МГ в растворе. На основании данных рисунка 15 графически были рассчитаны максимальные значения T_c , т.е. критические значения ($T_{кр}$) температуры фазового перехода для каждой фракции, используя которые на основании уравнения Флори:

$$1/T_{кр} = 1/\theta + (1/(\psi_1 \cdot \theta)) \cdot (1/2\rho + 1/\rho^2),$$

где, ψ_1 –энтропийная составляющая энергии взаимодействия (полимер-растворитель) Гиббса; p – степень полимеризации;

был построен график зависимости $1/T_{кр}$ от величины $(1/2p+1/p^2)$ хорошо описывающего корреляционным уравнением $1/T_{кр} = -0,1455(1/2p+1/p^2) + 3,2435$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,9739$ и рассчитан величины θ – температуры раствора МГ в воде равной $35,2$ °С.

Таблица 6
Температура перехода гель-раствор для фракций МГ, полученных в потоке гидролизующего раствора

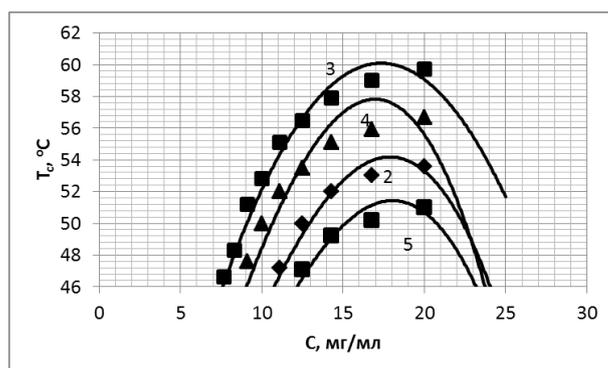
№ фракции	V фракции, мл	Температура перехода, t, °С						
		МГ	P-p	МГ	P-p	МГ	P-p	СРЗ
pH=1.2								
2	100	40.2	40.5	40.2	40.4	40.3	40.4	40.3
3	150	65.8	66.0	65.9	66.0	65.8	66.0	65.9
4	200	60.2	60.4	60.2	60.5	60.2	60.4	60.3
5	250	46.8	47.0	46.9	47.1	46.8	47.0	46.9
pH=3.5								
2	100	35.8	35.9	35.8	36.0	35.7	35.9	35.9
3	150	64.3	64.5	64.4	64.6	64.3	64.6	64.5
4	200	57.3	57.6	57.4	57.6	57.4	57.5	57.5
5	250	45.2	45.5	45.3	45.5	45.2	45.4	45.4

Поскольку физический смысл величины p является числом остатков мономерных звеньев в цепочке полимера, расчёт молекулярных масс повторяющихся единиц требует некоторого разъяснения. В составе макромолекул пектинового полисахарида в основном имелись остатки ГК и НС, усреднённые значения которых по дан-

ным многочисленных опытов составляли 80.4:19.6.

Рисунок 15 - Определение критического значения температуры (T_k) фазового перехода экстраполяцией корреляционными уравнениями. Цифры на рисунке соответствуют номерам фракций.

Учитывая эти результаты, по значениям массы остатков ГК и шести нейтральных сахаров, имеющих в составе МГ, была рассчитана ММ повторяющихся единиц цепи и равная 212.5. Этот результат наряду с данными ММ фракций был использован для расчёта величины p и последующего построения взаимосвязи величин $1/T_{кр}$ и $(1/2p+1/p^2)$.



4. Некоторые аспекты практического использования компонентов распада протопектина корзинки подсолнечника

Говоря о возможности практического использования компонентов выделенных из различных растительных источников пектиновых полисахари-

дов следует, прежде всего, сосредоточиться на трёх главных продуктах распада протопектинов. Водорастворимый компонент - пектиновые вещества, выделенные, в основном, из фруктовых источников, как следует из литературных данных, и результатов наших исследований широко используются в пищевой промышленности в качестве желирующих агентов. Основной проблемой в этой области является организации соответствующего производства вблизи источников сырья. Относительно применимости МГ и ОС такого ясного представления на сегодня не имеется. Поэтому поиск новых областей применения МГ и ОС представляет собой очень важную и актуальную задачу.

Одной из перспективной области применения МГ, по-видимому, является медицина, т.к. гидрогели, выделенные из различных источников сырья, могут быть предложены в качестве энтросорбентов и носителей лекарственных веществ. Необходимо отметить, что широкое применение эфферентных методов в медицине, в частности сорбционных методов детоксикации организма, позволяет решить две важные задачи: идентификация токсических продуктов и создание специфических сорбентов для их изоляции. Так, например, известно, что при печёночной патологии и механической желтухе в биологической жидкости организма и в желудочно-кишечном тракте значительно возрастает концентрация билирубина и возникает необходимость его удаления путём гемо- и энтросорбции. Исходя из этого, естественно стремление многих авторов к разработке сорбентов, способных вывести из организма избыточный билирубин.

Нами в опытах *in vitro* проводилось изучение кинетики и изотерм сорбции билирубина из раствора, с использованием в качестве сорбента водонабухающих и водорастворимых пектиновых полисахаридов, полученных из различных сырьевых источников. Установлено, что максимальной сорбционной способностью по отношению к билирубину обладают водонабухающие (МГ) пектиновые полисахариды на основе подсолнечника.

Полученные положительные экспериментальные данные по сорбции билирубина в опытах *in vitro* дали возможность в лаборатории фармакологии Института химии им. В.И.Никитина АН РТ более подробно изучить сорбционную активность пектиновых полисахаридов в опытах *in vivo* на лабораторных животных. Результаты этих исследований подробно приведены в соответствующем акте медицинского испытания пектиновых полисахаридов (см. Приложение к диссертации). Важно отметить, что, исследованные образцы пектиновых полисахаридов (МГ и ПВ) обладают сорбционными свойствами по отношению к билирубину и могут применяться в комплексной терапии заболеваний печени.

Говоря о возможности практического применения олигосахаридов следует отметить, что в последнее время острая алкогольная интоксикация является причиной ряда медицинских и социальных проблем. Одним из путей профилактики последствий и уменьшения проявлений алкогольной интоксикации, является использование функциональных пищевых добавок, способных снизить содержание экзогенного этанола, замедляя эвакуацию со-

держимого желудка или увеличивая эффективность первичного метаболизма спирта в желудочно-кишечном тракте. В связи с этим, целью настоящего части исследования было изучение алкопротекторного действия ОС, под которым подразумевается способность вещества, вводимого в состав алкогольного напитка, устранять или ослаблять токсическое действие этилового спирта. Методика исследования базировалась на основе положений и представлений, разработанных и сформулированных в НИИ наркологии Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Полученные результаты показывают, 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. Увеличение концентрации ОС закономерно увеличивает динамику выхода животных из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть интоксикации. Олигосахариды обладают выраженной способностью дозозависимо ослаблять острое токсическое (наркотическое) действие этилового спирта у мышей. Более подробно соответствующие результаты отражены в «Акт антиалкогольной активности яблочного олигосахарида», представленного в «Приложение к диссертации».

Сорбционная способность пектиновых полисахаридов по отношению к тяжёлым металлам. В условиях *in vitro* была изучена сорбционная способность продуктов распада протопектина, полученных по разработанным технологиям по отношению к ионам тяжёлых металлов. Установлено, что применение пектиновых полисахаридов, за исключением ПВ яблочных выжимок способствует дозозависимому уменьшению количества депонированного свинца в бедренной кости, печени, почках и сердце экспериментальных животных. Соответствующие результаты отражены в «Акт испытания металлсвязывающей способности пектиновых полисахаридов», представленного в «Приложение к диссертации».

Выводы

1. Изучена взаимосвязь распределения выхода и моносахаридного состава компонентов распада протопектина (ПП) корзинки подсолнечника (КП) - микрогеля (МГ), пектиновых веществ (ПВ) и олигосахаридов (ОС) - в условиях статики и динамики - от рН, ионной силы и скорости потока гидролизующего раствора, позволяющего оптимизировать молекулярные параметры и практически важные свойства целевых продуктов реакции.
2. Проведено сравнительное исследование изменения выходов и моносахаридного состава продуктов гидролиз-экстракции КП в условиях статики (СР) и динамики (ДР), в области рН от 1.05 до 5.6, концентрации раствора NaCl от 0 до 3 моль/л. Показано, что наибольший выход всех компонентов – МГ, ПВ и ОС наблюдается в области рН от 1.05 до 2, а с ростом концентрации NaCl выход МГ снижается, при симбатном возрастании выхода ПВ. В условиях ДР, наряду с увеличением выхода МГ и ПВ, значительно возрастает содержание уронидных составляющих, достигая величин более 80%, что значительно улучшает качество пектиновых полисахаридов.
3. Продемонстрировано, что при скорости потока гидролизующего раствора в условиях ДР от 3 до 6 мл/мин происходит пропорциональное возрастание содержания всех компонентов реакций распада ПП – МГ, ПВ и ОС. При этом содержание основных компонентов МГ и ПВ очень близки между собой, а суммарное содержание этих продуктов в зависимости от скорости потока достигает от 20 до 30 процентов, что значительно больше, чем выход пектиновых полисахаридов при других условиях реакции в статическом режиме.
4. Проведено разделение микрогеля на растворимые и нерастворимые фракции в различных областях рН и продолжительности набухания. Показано, что в нейтральной области рН в основном происходит набухание гидрогеля, в кислой области – параллельные реакции набухания и экстракции ионов кальция из матрицы гидрогеля, а в щелочной области – набухание и деэтерификация. Рассчитаны значения постоянного набухания в зависимости от рН и сделан вывод о природе узлов трехмерной сетки.
5. Установлено, что в динамическом режиме гидролиз-экстракции ПП КП не только возрастает выход МГ, но и происходит их разделение по молекулярной массе. Определена концентрационная зависимость температуры фазового перехода (T_c) МГ в раствор, подобраны соответствующие корреляционные уравнения, позволяющие определить критическое значение температуры (T_k) фазового перехода. По данным T_k и молекулярной массы соответствующих фракции, с использованием уравнения Флори произведён расчёт θ – температуры раствора пектиновых полисахаридов в воде и энтропийной составляющей энергии взаимодействия (полимер-растворитель) Гиббса.
6. Пектиновые полисахариды в виде МГ и ПВ, в условиях *in vitro* и *in vivo* испытаны в качестве нетоксичных и высокоэффективных сорбентов, при связывании билирубина и ионов тяжёлых металлов, а олигосахариды для ослабления токсического действия этилового спирта у экспериментальных животных.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Рахимов, И.Ф. Алкопротекторное действие яблочных олигосахаридов / И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, А.Ю.Султонов, Г.Н.Бободжонова, К.Х.Хайдаров, Д.Х.Халиков, Л.Ш.Лиу // Известия Академии Наук Республики Таджикистан Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук №4 (149), 2012 г, С. 68-74.
2. Горшкова, Р.М. Влияние рН гидролизующего агента на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов различного сырья, полученных в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции / Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, Б.С.Ёрова, Г.Н.Бободжонова, Д.Х.Халиков // Вестник Таджикского национального университета-2015-№1/6(191)- с.113-118.
3. Рахимов, И.Ф. Сорбционная активность пектиновых полисахаридов подсолнечника по отношению к билирубину (*in vivo*)/И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, Г.Н.Бободжонова, М.Д.Халикова, А.Ю.Султонов, Г.В.Разыкова, Д.Х.Халиков // Доклады академии наук РТ. 2016г, том 59, №3-4, с.157-161.
4. Халиков, Д.Х. О набухаемости гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника в воде / Д.Х.Халиков, Г.Н.Бободжонова, Р.М.Горшкова, Р.С.Мирзоева // Доклады академии наук РТ. 2017 г, том 60, №1-2, с.79-85.
5. Халиков Д.Х. Действие кислотности раствора и фонового электролита на выход и уранидные составляющие продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке раствора / Д.Х. Халиков, Г.Н. Бободжонова, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. 2017 г, том 60, №5-6.- С. 251-258.
6. Халиков Д.Х. Влияние скорости потока на гидролиз-экстракции корзинки подсолнечника в динамическом режиме / Д.Х.Халиков, Г.Н.Бободжонова, Р.М.Горшкова, Х.К.Махкамов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. 2017 г, том 60, №3-4.- С. 157-163.
7. Халиков Д.Х. О сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к ионам металлов / Д.Х.Халиков, Р.С.Мирзоева, Г.Н.Бободжонова, Р.М.Горшкова, С.Халикова, Х.Х.Авлоев // Доклады АН Республики Таджикистан. 2017 г, том 60, Докл. -2017. - Т.60, №7-8.- С. 333-341.
8. Бободжонова Г.Н. Гидролиз-экстракция протопектина яблочных выжимок в динамическом режиме / Г.Н.Бободжонова, Р.М.Горшкова, Х.К. Махкамов // Материалы Международной научно-практической конференции “ Комплексный подход к использованию и переработке угля ”, Душанбе, 4 – 7 июня 2013 г., с.170-171.
9. Рахимов, И.Ф. Влияние добавки яблочных олигосахаридов на состояние подопытных животных при их алкоголизации / И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, А.Ю.Султонов, Г.Н.Бободжонова // Материалы Международной научно-практической конференции“ Комплексный подход к использованию и переработке угля ”, Душанбе, 4 – 7 июня 2013 г., с.181-183

10. Горшкова, Р.М. Сорбенты и алкопротекторы на основе пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, И.Ф.Рахимов, Г.Н.Бободжонова, З.М.Олимов,А.Ю.Султонов, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах», Ташкент, 5-7 ноября, 2013 г., с.152-154.
11. Горшкова, Р.М. Непрерывное фракционирование пектиновых полисахаридов / Р.М.Горшкова, Х. К.Махкамов, Г.Н.Бободжонова, З.К.Мухидинов, Д.Х. Халиков // Сборник тезисов Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2014», Москва, 27 - 31 января 2014 г., Том II, часть первая, с.484.
12. Бободжонова, Г.Н. Перспективы применения пектиновых полисахаридов, полученных из отходов пищевой промышленности / Г.Н.Бободжонова, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Сборник статей Республиканской научно-практической конференции «Роль молодежи в решении важнейших проблем в процессе глобализации», Душанбе, 19-21 мая 2014 г., С.130-136.
13. Бободжонова, Г.Н. Влияние способа получения на физико-химические параметры и свойства пектиновых полисахаридов различного растительного сырья / Г.Н. Бободжонова ,Р.М.Горшкова, Б.С.Ёрова, З.М.Олимов, З.К. Мухидинов ,В.А.Дегтярёв, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Душанбе, 27-28 мая 2015 г. С.103-107.
14. Бободжонова, Г.Н. Влияние гидролизующего агента на распад протопектина подсолнечника /Г.Н. Бободжонова, Р.М.Горшкова, Б.С.Ёрова, З.М.Олимов, З.К.Мухидинов, В.А.Дегтярёв, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Душанбе, 27-28 мая 2015 г. С.107-110.
15. Горшкова, Р.М. Фракционирование пектиновых полисахаридов в динамическом режиме / Р.М.Горшкова, Г.Н.Бободжонова, Б.С.Ёрова, С.Халикова, Х.К.Махкамов, З.К.Мухидинов, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, XII Нумановских чтений « Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» Душанбе 25-ноября 2015г с160-163.
- 16.Рахимов, И.Ф. Изучение гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника у лабораторных животных с токсическим поражением печени / И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, С.Ю.Султонов, Г.Н.Бободжонова, Г.В.Разыкова, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, посвящённые 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента АН РТ Куканиева М.А Душанбе 25-ноября 2015г с181-184.
- 17.Рахимов, И.Ф. Оценка профилактического гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника / И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, С.Ю.Султонов, Г.Н.Бободжонова,

- Г.В.Разыкова, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, XII Нумановских чтений « Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» Душанбе 25-ноября 2015г с184-186.
18. Рахимов, И.Ф. Влияние пектиновых полисахаридов на абсорбцию свинца в кишечнике подопытных животных / И.Ф.Рахимов, Р.М.Горшкова, З.К.Мухидинов, С.Ю.Султонов, Г.Н.Бободжонова, Г.В.Разыкова, Д.Х.Халиков // Материалы Международной научно-практической конференции, XII Нумановских чтений « Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» Душанбе 25-ноября 2015г с188-191.
- 19.Халиков, Д.Х. Переход гидрогель-раствор в водной системе пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника / Д.Х.Халиков, Г.Н. Бободжанова, Р.М. Горшкова // Материалы Международной научно-практической конференции, XII Нумановских чтений « Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» Душанбе 23-ноября 2016г с. 184-187.
20. Горшкова, Р.М. Пектиновые полисахариды абрикоса / Р.М. Горшкова, Г.Н. Бободжанова, Б.С.Ёрова, С.Халикова, З.К.Мухидинов, Д.Х.Халиков, П.Султонова // Материалы Международной научно-практической конференции, VI Ломоносовские чтения «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук» Душанбе 22-23 апреля 2016 года.
- 21.Горшкова, Р.М. Получение пектиновых полисахаридов из клубней топинамбура / Р.М.Горшкова, Г.Н.Бободжанова, Б.С.Ёрова, С.Халикова, З.К.Мухидинов, Д.Х.Халиков, Р.Абдурахманова, Д. Мирзоев // Материалы Международной научно-практической конференции, VI Ломоносовские чтения «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук» Душанбе 22-23 апреля 2016 года
22. Горшкова, Р.М. Сорбционная и алкопротекторная активность пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, Г.Н.Бободжанова, Б.С.Ёрова, М.Д.Халикова, З.К.Мухидинов, Д.Х.Халиков, Р.Х.Камилов, Ш. Алиева, Ш. Умедов // Материалы Международной научно-практической конференции, VI Ломоносовские чтения «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук» Душанбе 22-23 апреля 2016 года
- 23.Горшкова, Р.М. Продукты распада протопектина растительной клетки: получение и применение. / Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Мухидинов З.К., Бободжонова Г.Н. // Сборник трудов научного семинара памяти профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского. Дубна. 6-7 апреля 2017 г., С. 41-47.
24. Юлусова, Д.В. Математическое моделирование процесса распада протопектина растительного сырья / Д.В.Юлусова, Р.М.Горшкова, М.В. Валиев, Д.Х.Халиков, С. Халикова, Г.Н. Бободжонова // Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2017», Москва, 13-17 июня 2017 г., Том III, часть первая, с.584.

25. Горшкова, Р.М. Сорбционная и алкопротекторная активность продуктов распада протопектина, полученных в динамическом режиме гидролиз-экстракции / Р.М.Горшкова, Д.Х.Халиков, М.Д.Халикова, И.Ф.Рахимов, Г.Н. Бободжонова, Б.С.Ёрова // Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2017», Москва, 13-17 июня 2017 г., Том III, часть первая, с.121.
26. Халиков, Д.Х. Выделение, физико-химические и медико-биологические свойства компонентов распада протопектина растительных материалов / Д.Х.Халиков, Г.Н.Бободжонова, Р.М.Горшкова // Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2017», Москва, 13-17 июня 2017 г., Том III, часть первая, с.249.
27. Бободжонова Г.Н., Мирзоева Р.С., Халикова С. Водопоглощающая способность пектиновых полисахаридов подсолнечника / Материалы Международной научно-практической конференции, XIII Нумановских чтений «Вклад молодых ученых в развитие химической науки» Душанбе, 22-ноября 2017г с. 173-176
28. Мирзоева Р.С., Бободжонова Г.Н., Халикова С. Взаимодействие ионов металлов с пектиновыми полисахаридами / Материалы Международной научно-практической конференции, XIII Нумановских чтений «Вклад молодых учёных в развитие химической науки» Душанбе, 22-ноября 2017г с. 157-162.