

ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

На правах рукописи

САИДОВА(МИРЗОЕВА) РУХШОНА САФАРОВНА

**СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ
ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ К
ИОНАМ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Х.Х. Авлоев

Научный консультант:

доктор химических наук,

академик НАНТ, профессор

Д.Х. Халиков;

Душанбе- 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. Полисахариды.....	9
1.2. Общие сведения о пектиновых полисахаридах.....	14
1.3. Структура и свойства пектиновых полисахаридов.....	18
1.4. Общие сведения о гидрогелях.....	30
1.5. Природные полимеры, как основа для получения гидрогеля.....	34
1.6. Применение полимерных гидрогелей.....	43
1.7. Комплексообразование биополимеров с тяжёлыми металлами.....	47
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	56
2.1. Сбор и подготовка исходного сырья.....	56
2.2. Характеристика реагентов и рабочих растворов.....	56
2.3. Гидролиз-экстракция протопектина растительных материалов.....	57
2.4. Метод концентрирования и очистки пектинового гидролизата.....	58
2.5. Определение в пектиновых веществах функциональных групп.....	59
2.6. Определение в пектиновых полисахаридах содержания кальция.....	60
2.7. Определение галактуроновой кислоты и её степени этерификации.....	61
2.8. Определение степени набухания микрогеля в воде.....	62
2.9. Определение в пектиновых полисахаридах содержания цинка.....	63
2.10. Определение в пектиновых полисахаридах ионов меди.....	64
2.11. Методика определения кобальта.....	65
2.12. Определение в пектиновых полисахаридах сорбционной активности.....	65
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1. Сорбционные центры пектиновых полисахаридов.....	68
3.2. Сорбционные способности пектиновых полисахаридов.....	73
3.3. Математические выражения изотерм адсорбции.....	86
3.4. Энергетические составляющие ионного обмена.....	92

3.5. Некоторые аспекты применения пектиновых адсорбентов.....	96
ВЫВОДЫ	99
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	101
ПРИЛОЖЕНИЯ	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Многими авторами изучены вопросы, связанные с взаимодействии природных полимеров с малыми молекулами. Исследования в данном направлении в основном были направлены на определение природы макромолекул и их активных групп, с помощью которых ионы и малые молекулы связываются с полимером. Помимо теоретического интереса, проявляемого учёными к вопросам связывания малых молекул с помощью природных полимеров, многие получаемые производные применяются в различных областях производства – например, как металлосодержащие биологически активные вещества.

В мономерных звеньях пектиновых веществ (ПВ) имеются различные отличающиеся по своей природе функциональные группы (например, гидроксильные группы, карбоксильные группы, их металлосвязанные и этерефицированные производные), которые проявляют различные электронно-донорные свойства, в результате чего происходит образование множество полимерных комплексов, в составе которых присутствуют низкомолекулярные соединения и ионы.

В качестве низкомолекулярных ионов металлов, используемых в качестве сорбатов, широко известны ионы Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Fe^{2+} , металлокомплексы которых с синтетическими и природными полимерами могут проявлять антивирусные, иммуностимулирующие и противоанемические свойства. Кроме того, создание сорбентов, проявляющих высокие сорбирующие свойства для некоторых тяжёлых металлов, как ртуть (Hg^{2+}), свинец (Pb^{2+}), является перспективным для использования в качестве их природных детоксикаторов. Таким образом, исследование закономерностей ионного обмена в системе пектиновых полисахаридов и указанных металлов позволит подобрать на научно обоснованной основе природные носители и создать новые медико-биологические комплексные соединения специфически направленного действия.

Цель исследования. Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы заключается в исследовании комплексообразующих способностей пектиновых полисахаридов, которые они проявляют по отношению к ионам двухвалентных металлов, определение влияния макромолекул, их мономерных звеньев и функци-

ональных групп, на создание металлсодержащих биогенных материалов и комплексов, которые будут проявлять повышенную биологическую активность. На основании поставленной цели в настоящей диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

- выделение пектиновых веществ сетчатой и линейной структуры из различных видов растительного сырья и характеристика исходных объектов;
- определение потенциальных центров сорбции ионов металлов по данным физико-химического анализа пектиновых полисахаридов;
- изучение термодинамики процесса сорбции ионов металлов пектиновыми полисахаридами различной структуры;
- получение водорастворимых и водонабухаемых комплексов ПВ с ионами металлов и изучение некоторых практически важных свойств.

Исследовательские работы по данному направлению были проведены в Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана в соответствии с планами НИР по темам: «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР 0102ТД926 от 11 февраля 2011г.) и «Создание носителей лекарственных веществ и пищевых ингредиентов на основе биополимеров (ГР 0116ТJ 00543 от 30марта 2016г.).

Научная новизна работы:

- методами потенциометрического и кондуктометрического титрования проведена количественная оценка числа потенциальных центров адсорбции ионов двухвалентных металлов пектиновыми полисахаридами, полученными из выжимки яблок, цитрусовых, персика, пектина корзинки подсолнечника и пектата натрия. Впервые обнаружен экспериментальный факт, свидетельствующий о возрастании сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в области рН вблизи рК соответствующих карбоксильных групп;
- исследованы сорбционные способности пектиновых полисахаридов, которые были получены из различного растительного сырья, при взаимодействии с ионами двухвалентных металлов – Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Ca^{2+} . Показано,

что при сорбции пектиновыми полисахаридами ионов кальция, при малых, и цинка, в широкой области концентрации внешнего раствора изотермы сорбции являются схожими и представляют собой практически одну линию. Диаграмма сорбции пектиновыми полисахаридами ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} также похож между собой, но резко отличается от сорбции Zn^{2+} и Ca^{2+} ;

- для всех исследованных систем в широком интервале равновесной концентрации ионов металлов установлена применимость линейной формы уравнения Ленгмюра с коэффициентом корреляции близкой к единице. Используя соответствующие корреляционные уравнения, была произведена оценка значения максимальной ёмкости (q_m) пектиновых полисахаридов, кажущейся константы ионного обмена (K) и изменения свободной энергии (dG) сорбционных процессов;

- впервые обнаружено, что природа пектиновых полисахаридов не оказывает существенного влияния на их сорбционную максимальную ёмкость (q_m), а его величина находится в симбатной зависимости от содержания свободных остатков ГК. Также выявлено, что при реакции ионного обмена отрицательное изменение величины свободной энергии Гиббса (dG) существенно возрастает с увеличением плотности зарядов в пектиновых полисахаридах, что связано с кооперативностью процесса;

- оценка термодинамических параметров сорбции ионов двухвалентных металлов пектиновыми полисахаридами даёт основание считать, что существенный вклад в процесс комплексообразования вносит гипотетический ионный обмен.

Практическая значимость работы. Полученные при проведении исследования результаты могут быть использованы для разработки технологии производства пектиновых полисахаридов из местных вторичных ресурсов, ориентированной на создание сорбентов, обладающих высокой ёмкостью по отношению к ионам металлов; а также синтез металлокомплексов, обладающих потенциальными противоанемической и антивирусной активностями. Высокая сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов КП по сравнению с традиционными пектиновыми полисахаридами позволяет использовать их в качестве нетоксичных пище-

вых волокон для выведения эндогенных и экзогенных токсичных соединений из желудочно-кишечного тракта.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектами исследования являлись корзинки подсолнечника (КП), цитрусовых (ПЦ), выжимки яблок (ЯБ) и персика (ПР), предварительно высушенные и измельчённые. Гидролиз-экстракцию протопектинов (ПП) растительных материалов проводили в закрытой системе в статическом режиме в растворе HCl при pH=1,2 в течение 1 часа при непрерывном перемешивании, гидромодуль составлял 1:20, температура процесса составляла 85°C. Экстракт после нейтрализации гидроксидом натрия разделяли на фракции микрогелем (МГ) путём центрифугирования набухшей фракции и ПВ осаждением растворимой фракции гидролизата трёхкратным объёмом этилового спирта. Содержание галактуроновой кислоты определяли с помощью спектрофотометра карбазольным методом. Для определения степени этерификации содержания карбоксильных групп (свободных - Кс и этерифицированных - Кэ) использовали титриметрический метод.

Для математической обработки полученных экспериментальных результатов использовали стандартный пакет приложения программы Microsoft Excel.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты направленной гидролиз-экстракции протопектинов различных видов вторичных растительных ресурсов, и физико-химические и структурные характеристики объектов исследования.
- Результаты потенциометрического и кондуктометрического титрования, направленные на определение основных видов центров адсорбции ионов металлов в пектиновых полисахаридах, полученных из различных видов растительных материалов.
- Экспериментальные данные по сорбции ионов металлов пектиновыми полисахаридами.
- Результаты изучения максимальной поглощающей способности ионов металлов пектиновыми полисахаридами и набухающих способностей сорбентов при различных степенях адсорбции.

- Экспериментально подтверждённый факт, что природа пектиновых полисахаридов не оказывает влияния на их максимальные сорбционные ёмкости.
- Совокупность экспериментальных результатов по термодинамике сорбции ионов металлов, расчёты и обобщение соответствующих энергетических параметров и их интерпретации.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы обсуждались на: Международной конференции «Химия производных глицерина: Синтез, свойства и аспекты их применения» (Душанбе, 2012), XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённых «Году молодежи» (Душанбе, 2017), Узбекско-Казахском симпозиуме «Современные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2018), XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019), VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, 2020).

Публикации. По тематике диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 6 публикаций в материалах и тезисах международных и республиканских конференций.

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 124 страниц компьютерного набора, включает введение и 3 главы, включающих обзор литературных источников по тематике диссертационной работы, экспериментальную часть, результаты исследований и их обсуждение, основные выводы. Иллюстрирована 15 таблицами и 19 рисунками. Список использованной литературы состоит из 169 наименований литературных источников.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Общие сведения о биополимерах

Биополимеры (от греч. βίος - жизнь и πολυμερές - состоящий из многих частей)- класс полимеров, которые в естественном виде встречаются в природе и включены в составы всех живых организмов: это лигнин, полисахариды, нуклеиновые кислоты, белки. Состав биополимеров представлен мономерами - одинаковыми или схожими между собой звеньями. Мономерами полисахаридов являются моносахариды, нуклеиновых кислот - нуклеотиды, белков – аминокислоты[1,2].

Биополимеры принято подразделять на три типа - регулярные (представлены некоторыми полисахаридами) и нерегулярные (представлены белками, нуклеиновыми кислотами, некоторыми полисахаридами), смешанные биополимеры (сюда включены гликолипиды, липопротеиды, гликопротеиды и др.)

Все биополимеры являются природными высокомолекулярными соединениями, являющимися каркасной структурой всех живых организмов, они выполняют решающую роль в процессах, протекающих в живых организмах.

1.1. Полисахариды

Полисахариды в своём составе содержат большое количество моносахаридов, которые соединены между собой гликозидными связями. В основном полисахариды – это нерастворимые в воде соединения. Полисахариды представляют собой конгломераты из разветвлённых молекул. Среди полимеров, синтезирующихся в живых организмах, можно назвать гликоген и крахмал (являются запасными веществами), кроме того, живые организмы синтезируют некоторые структурные полисахариды, среди которых основными являются хитин и целлюлоза. Авторы работ [3-5] считают, что биологические полисахариды не имеют вторичной и третичной структуры, так как все молекулы, входящие в их состав, имеют разные величины.

Образование биологических полисахаридов происходит из углеводов и сахаров, то есть из соединений с более меньшими размерами. Молекулы моносахаридов могут образовывать между собой циклические структуры, когда конден-

сация гидроксильных групп происходит на основе образующихся в молекулах гликозидных связей.

В природе наиболее широко представлены полисахариды, в которых повторяются звенья, представляющие собой остатки α -D-глюкопиранозы, а также производные α -D-глюкопиранозы. Также одним из наиболее встречающихся и широко применяющихся полисахаридов является целлюлоза. В целлюлозе моносахариды соединены между собой α -1,4-гликозидной связью, когда первый и четвёртый атомы углерода соседних звеньев связываются кислородным мостиком.

Распространённым полисахаридом является крахмал, имеющий химическое строение и химический состав, сходные с целлюлозой, в состав крахмала входят декстран, гликоген, амилопектин и амилоза. Однако молекулы крахмала имеют более разветвлённые макромолекулы по сравнению с целлюлозой, особенно гликоген и амилопектин, которые являются дендримерами нерегулярного строения или сверхразветвлёнными природными полимерами. В молекулах гликогена и амилопектина точка ветвления находится в 6-ом атоме углерода α -D-глюкопиранозного кольца, соединяющегося с боковыми цепями гликозидными связями. Молекула декстрана также отличается от молекулы целлюлозы тем, что в декстране присутствуют гликозидные связи – это доминирующие α -1,3-, α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи.

По мнению авторов [6, 7], молекулы хитина и хитозана имеют похожую с молекулами целлюлозы структуру, однако их химический состав отличается от химического состава целлюлозы тем, что в молекуле целлюлозы имеется OH-группа, в молекуле хитозана - NH_2 -группа, а в хитине - NHCH_3COO -группа, связывающие α -1,4-гликозидными связями вторые атома углерода α -D-глюкопиранозных звеньев указанных молекул.

Молекулы целлюлозы содержатся в растениях – стеблях, древесине, коре, придавая им высокую прочность. Например, лиственные деревья на 40% состоят из целлюлозы, в хвойных деревьях содержится более 60% целлюлозы, в хлопке – более 90%. Волокна целлюлозы имеют высокую прочность, которая обусловлена их строением, а именно, монокристаллы волокон целлюлозы состоят из упаков-

ванных параллельно друг другу макромолекул. Структурная основа из целлюлозы присуща не только представителям растительного мира, она является структурной основой определённых видов бактерий.

В животном мире полисахариды встречаются только у членистоногих и насекомых, они являются структурообразующими и опорными полимерами. Основным полимером в животном мире является хитин, из которого строится внешний скелет членистоногих (это креветки, раки, крабы, омары и др.).

Хитозан также встречается в панцирях членистоногих, он является продуктом деацетилирования хитина. Если хитин является нерастворимым, то хитозан растворяется в водных растворах соляной, уксусной и муравьиной кислот. Хитозан имеет ряд ценных свойств, а также широкую биосовместимость, поэтому может широко применяться благодаря своим свойствам.

Крахмал - это полисахарид, который растения накапливают, как пищевые резервные вещества. Примерно около 70% крахмала содержится в семенах, плодах и клубнях растений. У животных в мышцах и печени накапливается полисахарид гликоген.

Лигнин. Встречается в стеблях и стволах растений, где является растительной соединительной тканью, создавая дополнительную прочность стеблям и стволам из целлюлозных волокон. Деревья содержат до 30% лигнина. Строение лигнина в настоящее время не установлено точно. Имеются сведения о его строении, что он является сверхразветвлённым, низкомолекулярным ($M \approx 10^4$) полимером. Лигнин образован из остатков фенолов, которые замещены $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ -группами в *пара*-положении, и OCH_3 -группами в *орто*-положении. Лигнин является отходами целлюлозно-гидролизной промышленности и в настоящее время перед учёными стоят важные вопросы по его утилизации.

Пектиновые вещества являются опорными элементами тканей растений, в частности, один из пектиновых веществ – пектин входит в структуру клеточных стенок растений. Большое его количество (до 30%) содержится в цедре цитрусовых и коже яблок. Пектин по своей структуре является сополимером или гетерополисахаридом. Макромолекулы пектина представляют собой связанные α -

1,4-гликозидными связями остатки D-галактуроновых кислот и их метиловых эфиров.

Полисахариды ксилан и арабин образуются из полимерных пентоз - ксилозы и арабинозы. Данные полисахариды входят в состав древесины растений, наряду с целлюлозой, определяя их прочностные свойства.

Молекулами полисахаридов являются разветвлённые или прямые длинные цепочки остатков моносахаридов, которые соединяются между собой гликозидными связями. В процессе гидролиза полисахаридов происходит образование олигосахаридов и моносахаридов. У растений полисахариды гликоген и крахмал выполняют накопительные резервные функции, у представителей животного мира полисахариды гликоген и целлюлоза являются структурными строительными соединениями.

В работе [6] изучены свойства полисахаридов и показано, что свойства полисахаридов и свойства их мономеров существенно отличаются, так как на свойства полисахаридов оказывают большое влияние их состав молекул, а также строение и разветвлённость молекул, из которых они состоят. Чаще всего полисахариды нерастворимы в воде либо являются аморфными. Полисахарид, включающий одинаковые моносахаридные остатки, является *гомогликаном* или *гомополисахаридом*, если в составе полисахарида присутствуют разные остатки моносахаридом – то его называют *гетерогликаном* или *гетерополисахаридом*.

Природные полисахариды в основном включают в своём составе моносахариды, имеющие формулу $(C_nH_{2n}O)_n$ (где $n \geq 3$), к ним относятся глицеральдегид, фруктоза, глюкоза и др. [1]. При этом большинство встречающихся полисахаридов имеют общую формулу $C_x(H_2O)_y$ (где $x - 200-2500$). Также известны мономеры полисахаридов, представленные шестиуглеродными моносахаридами, общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, где $n=40-3000$.

По мнению авторов [1, 2], полисахариды это полимеры, в составе которых присутствует не менее 10 остатков моносахаридов. Кроме того, полисахариды и олигосахариды имеют много общего, как в структуре, так и в свойствах. Полисахариды - это одна из важнейших подгрупп биополимеров. Полисахариды в жи-

вых организмах выполняют, как резервную (запасающую), так и структурную функцию. Для высших растений запасющим веществом в основном является крахмал, в составе которого имеются полимеры глюкозы – амилопектин и амилоза. У представителей животного мира имеется другой полимер глюкозы - гликоген или «животный крахмал», молекулы которого более разветвлённые и плотные по сравнению с крахмалом. Поскольку метаболизм животных протекает быстрее метаболизма растений, то гликоген образуется и используется несколько быстрее, по сравнению с крахмалом.

Структурными полисахаридами являются полисахариды целлюлоза и хитин. Как уже отмечалось, целлюлоза в растениях является структурной основой их клеточных стенок, целлюлоза является самым распространённым органическим соединением на Земле. Целлюлоза нашла широкое применение в различных отраслях народного хозяйства - на её основе развиваются производства тканей и бумаги, из целлюлозы получают вискозу, целлулоиды, нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу и др.

Хитин имеет структуру, подобную целлюлозе, в боковых ответвлениях которого находятся азотсодержащие группы, за счёт которых хитин имеет высокую прочность. Экзоскелеты членистоногих содержат большие количества хитина, также он присутствует в некоторых грибах в качестве опорной функции (из хитина состоят клеточные стенки некоторых грибов). Хитин используют в различных отраслях народного хозяйства, в частности, в медицине, при производстве хирургических игл.

В состав полисахаридов также включены каллоза (образуется в растениях при повреждениях тканей растений или неблагоприятных условиях), ламинарин (является энергетическим запасом растительных клеток), хризоламинарин (запасающий полимер некоторых видов водорослей), ксилан (является укрепляющей основой клеточных стенок растений), арабиноксилан (также входит в состав стенок клеток растений), кроме этого, в состав полисахаридов включены растительные полимеры галактоманнан, фукоидан и маннан, являющиеся перспективны-

ми биологически активными полисахаридами[1,2,8,9]. В таблице 1.1 приводятся основные функции некоторых широко известных полисахаридов.

Таблица 1.1 – Основные функции некоторых широко известных полисахаридов

Функция	Характеристика
Энергетическая	Основной источник энергии. Расщепляются до моносахаридов с последующим окислением до CO_2 и H_2O . При расщеплении 1 г углеводов выделяется 17,6 кДж энергии
Структурная	Входят в состав оболочек клеток и некоторых органелл. У растений полисахариды выполняют опорную функцию
Запасающая	Накапливаются в тканях растений (крахмал) и животных (гликоген). Используются при возникновении потребности в энергии
Защитная	Секреты, выделяющиеся разными железами, обогащены углеводами, например глюкопротеидами, защищающими стенки полых органов (пищевод, желудок, бронхи) от механических повреждений, проникновения вредных бактерий и вирусов

1.2. Общие сведения о пектиновых полисахаридах

Пектиновые вещества (ПВ) находят всё большее применение в пищевой промышленности, практической медицине, фармакологии, биотехнологии.

Пектины являются составной частью практически всех видов растений, пектины – важные функциональные компоненты растений, они являются физиологически активными веществами и участвуют практически во всех физиологических процессах, протекающих в растениях.

Согласно [10], «пектин»(от греч. πηκτός - «pectos») обозначает упругий, замерзший, свернувшийся, застывший.

Открытие пектиновых веществ произошло в 1825 году, исследователи изучают их в течение уже почти двухсот лет, однако их химический состав и строение было выяснено совсем недавно, учёные стали их подробно изучать и подробно классифицировать только во второй половине 20 века, что было связано с трудностями их получения в чистом виде и неизменном стабильном состоянии [11,12].

В настоящее время пектиновые вещества классифицируют согласно номенклатуре ПВ, которую в 1944 году разработал Комитет Американского химического общества, а именно[13]:

- *пектин* (pectin) – полисахарид, хорошо растворимый в воде, в его составе находятся полностью или частично метоксилированные остатки полигалактуроновой кислоты, остатков целлюлозы в пектине не обнаружено. Пектины делятся на несколько типов, в зависимости от степени его полимеризации и от числа метоксильных групп в его составе. Одними из наиболее встречающихся пектинов являются два типа пектинов. Н-пектин (H-pectin) – является высокоэтерифицированным пектином, степень его этерификации $>50\%$ (то есть соотношение количества карбоксильных этерифицированных групп к каждому ста карбоксильным группам пектиновой кислоты); L-пектин (L-pectin) – является низкоэтерифицированным пектином, его степень этерификации составляет $<50\%$;

- *пектиновые вещества* (pectic substances) – пектины, в которых присутствуют сопутствующие соединения или вещества (например, пентозаны, гексозаны и др.);

- *пектиновые кислоты* (pectic acid) – представлены полигалактуроновыми высокомолекулярными кислотами, в которых некоторые карбоксильные группы этерифицированы метиловым спиртом. Пектиновые соли образуют соли пектиновых кислот – пектинаты (pectinates), которые делятся на кислые и нормальные пектинаты;

- *пектовые кислоты* (pectic acid) – в своём строении имеют цельные цепочки, являются деметоксилированными пектинами. Пектовые кислоты способны образовывать соли при взаимодействии с различными кислотами, которые в зави-

симости от кислоты, вступающей в реакцию с пектовыми кислотами, являются кислыми либо нормальными пектатами (pectates);

- *протопектин* (protopectin) – природный пектин, встречающийся в растениях, является нерастворимым в воде. В его составе определяются пектиновые цепочки, которые образуются в результате взаимодействия неэтерифицированных карбоксильных COOH-групп с многовалентными ионами различных металлов при помощи мостиковых ионных связей, кроме того, в протопектине в незначительных количествах отмечаются связи неэтерифицированных карбоксильных COOH-групп с фосфорной кислотой, происходящие через эфирные мостики;

- *производные пектина* – пектины, имеющие различные функциональные группы, которые связаны с молекулой пектина посредством основных валентностей, в частности, ацетилпектин.

Природный пектин является полисахаридом, имеющим высокий молекулярный вес вследствие присутствующих в его составе длинных спиралевидно-скрученных цепочек повторяющихся единиц. По своим химическим свойствам является типичным лиофильным коллоидом. Однако несколько отличается от других природных коллоидов (желатина, агар-агара) тем, что желирование пектина происходит при взаимодействии его с ионами поливалентных металлов, сахарами или кислотами, в присутствии воды, которая в процессе желирования (образования геля) способствует образованию равномерно распределённой трёхмерной структуры пектина.

Авторы [13] считают, что пектиновые растворы являются оптически активными, правовращающимися, при значениях pH в пределах 3,0-6,5 имеют постоянное удельное вращение. Пектиновые растворы имеются в клетках растений, где они представлены биополимерами, частично метилэтерифицированными по карбоксилу и солями кальция, магния и натрия. Пектины, наряду с другими опорными компонентами клеточных стенок растений, придают растениям прочностные свойства, способствуют растяжению стенок клеток, способствуют сохранению влаги внутри клеток, засухоустойчивости и морозоустойчивости растений. Пектины принимают активное участие в регуляции водного и солевого режимов

растения, снижают для растений риски заражения фитопатогенами, участвуют в процессах восстановления повреждений растения, выявлены их свойства, способствующие прорастанию семян, регуляции дальнейшего роста и вегетации растений [14].

Например, было установлено, что пектины способствует повышению ранней урожайности картофеля, они повышают урожайность по сравнению с контрольными вариантами от 32,5 до 51,2%. Прибавка общего урожая при их использовании составляет 7,3-9,3 т/га (38,0-48,4%) [15].

У обработанных препаратами пектина семян моркови увеличилась энергия прорастания на 9,9-15,5% и лабораторная всхожесть на 10,5-12,0%. Заражённость обработанных биопрепаратами семян патогенным грибом *Alternariaradicina* M.Dr. et E снизилась с 11,8 в контроле до 0,3% [16,17].

Уникальные свойства ПВ определяют применение их в качестве пищевого и лекарственного сырья. Пектины являются нетоксичными соединениями, недостаток их в рационе питания человека приводит к серьезным нарушениям в обмене веществ. Молекулы пектина имеют молекулярный вес от 2000 до 200000 и степень полимеризации до 800 единиц [18, 19]. Высокая молекулярная масса пектинов обуславливает их высокую способность удерживать влагу. Однако для различных типов пектинов не установлены точные значения их молекулярных масс, поскольку все пектины являются смесями молекул с разными длинами цепочек, и имеется возможность определить для них только средние молекулярные массы (таблица 1.2).

Молекулярный вес пектинов колеблется не только в зависимости от источника, большое влияние на молекулярный вес пектина оказывает способ получения, так как различные способы получения вызывают различные степени деградации молекул пектина.

В состав пектиновых веществ входят растворимые пектиновые полисахариды, нерастворимые протопектины, а также их соответствующие арабиногалактаны, арабинаны и галактаны [20].

Таблица 1.2 – Средние молекулярные массы некоторых пектиновых веществ

№	Пектин	Молекулярная масса
1	Яблочный	50000–200000
2	Цитрусовый	23000–71000
3	Свекловичный	62000
4	Корзинок подсолнечника	34000–38000
5	Кормового арбуза	39000

1.3. Структура и свойства пектиновых полисахаридов

Пектины, в частности, пектиновые полисахариды по своей молекулярной массе и химической структуре являются гетерогенными, согласно [21], они являются представителями обширной группы гликаногалактуронанов – это растительные кислые полисахариды, с главной углеводной цепочкой из 1,4-связанных остатков α -D-галактопиранозилуруновой кислоты (рисунок 1.1).

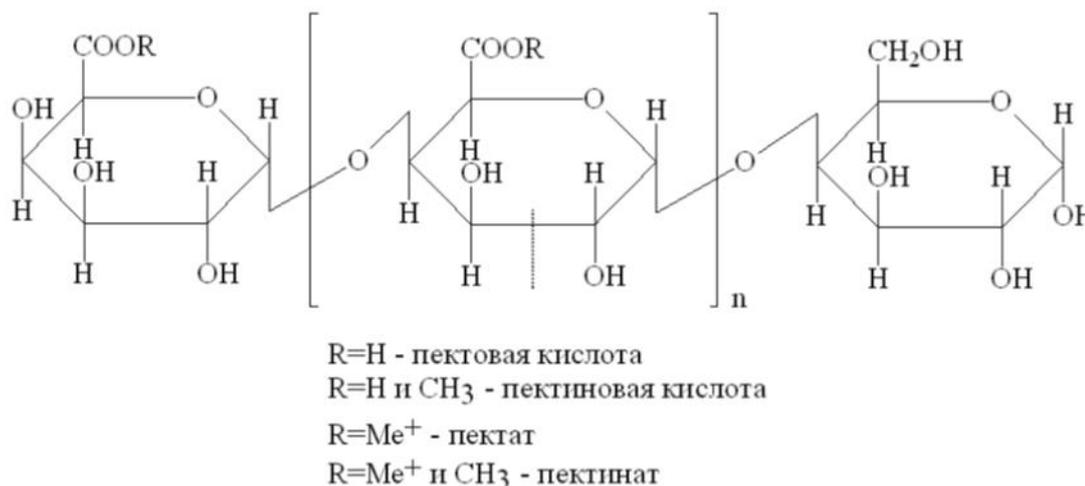


Рисунок 1.1 - Химическая структура ПВ.

В малых количествах в пектине обнаружены остатки фруктозы, а также нейтральных моносахаридов D-ксилозы, L-арабинозы и D-галактозы, присоединённые в качестве боковых цепочек к молекулам пектина, а в составе главной цепочки пектина находится рамноза, которая в молекуле пектина находится на

узе изгиба пектиновой молекулы. Чаще всего в боковых цепочках включены 8-20 молекул, которые являются нейтральными сахарами, которые составляют от 10 до 15% массы пектиновой молекулы.

В работе [22] выделены основные структурные области пектиновых макромолекул, а именно:

1) область гомогалактуронана, являющаяся пространственно линейной, включающая 1,4-связанные остатки α -D-галактопиранозилуроново́й кислоты. Указанные остатки присоединены друг к другу одним или несколькими 1,2-связанными остатками α -L-рамнопиранозы, в результате чего происходит образование линейной области рамногалактуронана, который является в макромолекуле пектина основной углеводной цепью;

2) область рамногалактуронана I (RG-I), являющаяся пространственно разветвленной, в ней линейная цепочка представлена галактуронаном, а боковые цепочки – углеводными цепочками остатков галактозы и арабинозы. Также в разветвленной области присутствуют фрагменты ксилогалактуронана, в котором одиночные остатки апиогалактуронана и β -D-ксилопиранозы присоединены 1,3-гликозидной связью к цепочкам галактуронана. В апиогалактуронане остатки D-апиозы (1,5-связанные или 1,2-одиночные) соединены с остатками D-галактуроновой кислоты основной углеводной цепочки 1,2- и/или 1,3-связями.

На свойства ПВ оказывают влияние различные факторы, среди которых можно выделить следующие: содержание метоксильных групп; уронидная составляющая; содержание ацетильных групп; степень этерификации; наличие карбоксильных групп (этерифицированных, общих и свободных) [10]. Таким образом, наличие в пектиновых веществах различных функциональных групп обуславливает физико-химические свойства ПВ, являются критериями для их практического применения в различных областях.

Для ПВ важной характеристикой являются их степени этерификации - соотношение общего количества свободных и этерифицированных карбоксильных групп к количеству только этерифицированных карбоксильных групп, а также соотношение метоксильных и ацетильных групп в молекуле ПВ. Известно, что

метилловый спирт частично этерифицирует кислотные группы полигалактуроно-вых кислот.

По степени этерификации (то есть соотношению в молекуле ПВ кислотных остатков и метоксильных групп (-OCH₃)) промышленные пектины подразделяются на две большие группы: низкоэтерифицированные (со степенью этерификации молекул ПВ <50% - это подсолнечный пектин, свекловичный пектин и др.) и высокоэтерифицированные (со степенью этерификации, равной или > 50% - цитрусовый, яблочный пектины).

Степени этерификации пектинов, полученных из различных растений, различны и зависят от количества метоксильных и ацетильных групп (таблица 1.3). Метоксильные группы оказывают большое влияние на желирующие свойства пектина. При содержании в молекуле пектина не менее 7% метоксильных групп у пектина отмечаются сильно выраженные желирующие свойства.

Ацетильные группы в пектиновых молекулах значительно меньше, чем метоксильных групп. В работе [13] указывается, что ацетильное число различных пектинов находится в широком интервале значений: от 0,01 до 2,5%. Авторами также отмечается следующая закономерность: чем больше в пектине содержание ацетильных групп, тем ниже желирующие способности пектина. Для пектинов, использующихся в качестве студнеобразующих веществ содержание ацетильных групп не должно превышать 1%.

Таблица 1.3 - Содержание метоксильных и ацетильных групп в ПВ

№	Пектин	Содержание метоксильных групп, %	Содержание ацетильных групп, %
1	Яблочный	7,15–11,4	0,30–0,69
2	Цитрусовый	6,90–9,60	0,24–0,50
3	Свекольный	3,70–5,50	0,40–2,50
4	Корзинок подсолнечника	5,30–6,50	нет данных

Для пектинов также характерно различие распределения по всей длине молекулы пектина карбоксильных групп, в частности, карбоксильные группы в пектинах яблок распределены по длине молекулы пектина равномерно, а в пектинах цитрусовых – данное распределение неравномерное. Одними из основных физико-химических свойств пектиновых молекул являются их комплексообразующая и гелеобразующая способности, а также их растворимость в воде и других растворителях, эти свойства ПВ напрямую зависят от химического строения и степени этерификации молекул пектинов.

Пектиновые вещества хорошо растворимы в воде, кроме того, для них эффективными растворителями являются жидкий аммиак и 84% фосфорная кислота. Отмечается, что ПВ не растворяются в формамиде и глицерине, а только набухают. В других растворителях (неорганических и органических) пектины растворимы очень слабо или совсем нерастворимы.

С увеличением степени этерификации молекул пектинов и уменьшением молекулярной массы их растворимость в воде повышается, поэтому низкометоксилированные пектины менее растворимы в воде по сравнению с высокометоксилированными пектинами. Пектиновые кислоты, не имеющие в своём составе метоксильные группы, в воде не растворяются, даже если имеют незначительные молекулярные массы молекул. При интенсивном перемешивании и комнатной температуре в 100 мл воды растворяется 4-8 г пектина, при повышении температуры до 60-80°C растворимость пектина незначительно увеличивается и составляет порядка 10 г пектина в 100 мл воды. Следовательно, максимальные концентрации водных растворов различных пектинов составляют не более 10%. Увеличить растворимость пектинов позволяет добавки в воду сахаров. Данную тенденцию можно объяснить тем, что в пектиновых молекулах свободные карбоксильные группы диссоциируют, и их водные растворы имеют рН около 3,5, то есть в молекулах пектина в воде создаётся кислая среда. Следовательно, пектины лучше растворимы в воде, чем больше в их молекулах содержится метоксильных групп, при этом комплексообразующие способности пектинов значительно снижаются. Растворы ПВ отличались значительной вязкостью. Это является важным показателем

телем, так как между вязкостью и желирующей способностью пектина существует ярко выраженная зависимость.

Для пектинового золя, являющегося лиофильным коллоидом, характерным свойством является резкое увеличение вязкости при возрастании его концентрации.

На вязкость пектинового золя влияние оказывают форма пектиновых молекул и их молекулярный вес. Вокруг пектиновых молекул в результате сольватации происходит образование жидкостного слоя, при этом механические свойства раствора пектина изменяются, происходит также изменение внутренней структуры золя пектинов. Во внутренней структуре золя возникает коллоидная «сетка», которая увеличивает вязкостные характеристики золя пектина, причём вязкость изменяется при изменении давления. Повышение давления снижает вязкость структурированного пектинового золя, так как при этом происходит разрушение эластичных структур золя.

Однако для пектиновых веществ основной характеристикой является гелеобразующая способность, так как играет важную роль в пищевых технологиях, связанных с применением пектинов. Растворы пектинов приобретают гелевую структуру под влиянием на молекулу пектина ряда физико-химических факторов – это особенности строения пектиновых молекул, взаимодействие молекул пектина между собой, степень этерификации, распределение в молекуле пектина карбоксильных групп, молекулярная масса пектиновых молекул, содержание дегидратирующих веществ, температура, рН среды и др.

Сущность процесса структурообразования пектиновых молекул заключается в следующем: растворимость пектинов снижается вследствие добавления к ним различных соединений и снижении температуры пектинового раствора, при этом происходит образование однородного студнеобразного тела, которое способно удерживать определённую форму (студень). Строение пектиновых молекул при этом претерпевает изменение, они формируются в виде трёхмерной сетки, внутри которой удерживается большое количество молекул воды. Таким образом, на желирующие свойства ПВ основное влияние оказывают линейные разме-

ры молекул пектинов и их молекулярные массы, чем они выше, тем выше желирующая способность пектинов.

Условия желирования определяют степень этерификации. Пектины, имеющие высокую степень этерификации, при условии присутствия в пектиновом растворе не менее 50% сахара способны образовывать плотный прочный студень. Однако для низкоэтерифицированных пектинов условия желирования отличаются – содержание сахара в пектиновом веществе должно составлять менее 50%, а в растворе должны содержаться ионы кальция. Также для получения студня требуемых технических характеристик необходимо присутствие кислоты.

Высокоэтерифицированные пектины способны образовывать кислотно-сахарный студень, в его образовании задействованы свободные недиссоциированные карбоксильные группы, которые связываются между собой водородными связями.

Как уже говорилось выше, авторы [23] считают, что студнеобразующие способности молекулы пектина снижаются, если в ней содержится более 1% ацетильных групп.

Пространственная структура геля в молекуле пектина формируется двумя способами:

1) когда в молекуле пектина присутствуют дегидратирующие вещества (сахароза), и в кислой среде в молекуле пектина изменяются силы электростатического отталкивания, протекает процесс, который называется сахарно-кислотное гелеобразование;

2) процесс гелеобразования хорошо протекает с участием ионов поливалентных металлов.

Степень этерификации пектиновых молекул оказывает влияние на тип их ассоциации. Так, для высокоэтерифицированных пектинов характерно образование гелей в кислой среде (при pH от 3,1 до 3,5), при этом в молекуле пектина должно находиться более 65% сахарозы в виде сухого вещества; для низкоэтерифицированных пектинов образование гелей происходит в широком диапазоне pH (2,5-6,5), в молекуле пектина должны присутствовать ионы поливалент-

ных металлов, например кальция, а содержание сухих веществ – сахарозы не оказывает влияние на процесс гелеобразования. Высокоэтерифицированные пектины способны образовывать высокоэластичные гели, которые имеют свойства возвращать свою первоначальную форму после изменения её в результате механического воздействия. Низкоэтерифицированные пектины способны к образованию, как высокоэластичных гелей, так и высоковязких гелей (которые не восстанавливают форму после механического воздействия), что зависит от содержания в пектинах ионов кальция.

В гелях высокоэтерифицированных пектинов силы отталкивания несколько слабее, чем в низкоэтерифицированных пектинах, что происходит ввиду подавления процесса диссоциации карбоксильных групп при создании кислой среды. Сольватация пектина нарушается при добавлении в качестве дегидратирующих веществ сахара, частицы пектина при этом сближаются, происходит переход золя в гель, образование сетки из пектиновых молекул и блокирование сахарного раствора. В цепях пектиновой кислоты происходит образование водородных связей между гидроксильными и карбоксильными группами. Образование водородных связей, возможно, происходит также между полярными группами и пектиновыми молекулами, которые связаны между собой гидроксильными и карбоксильными группами.

Гели низкоэтерифицированных пектинов образуются взаимодействием растворов низкометоксилированных пектинов с ионами поливалентных металлов. Частично метоксилированная пектиновая кислота и пектовая кислота при взаимодействии с металлами образуют соли пектинов - пектинаты и пектаты. Известно, что соли щелочных металлов могут растворяться в воде, а соли, в которых присутствуют поливалентные металлы – не растворяются в воде. Ион двухвалентного кальция между пектиновыми молекулами образует мостики из ковалентных связей, в которых участвуют карбоксильные группы, создавая трёхмерную гелевую структуру. Данная трёхмерная структура геля способна хорошо удерживать и блокировать воду.

Структура пектиновых молекул может разрушаться при повышении температуры. При этом также в молекулах пектина происходит снижение вязкости и желеобразующих способностей пектина. В свою очередь, снижение таких основных свойств пектинов, как желеобразование и вязкость способствуют разрушению макроструктуры пектиновых веществ. Поэтому пектиновые вещества не подвергают обработке при высоких температурах, максимальными температурами для сушки пектиновых веществ являются температуры 80°C и ниже. При повышении температуры более 80°C происходит деградация молекул пектина и снижаются их желеобразующие свойства.

Кроме указанных свойств пектинов, им присущи ещё несколько важных свойств, в частности а) в кислых растворах пектиновые растворимые в воде молекулы подвергаются процессу омыления – этерифицированные карбоксильные группы омыляются и б) между остатками D-галактуроновой кислоты разрушаются гликозидные связи, что влечёт за собой разрушение молекул пектиновых комплексов. Как отметили авторы [13], воздействие на высокоэтерифицированные пектины сильных минеральных кислот вызывает омыление пектинов, они распадаются (омыляются) с образованием нерастворимых полигалактуроновых кислот, которые выпадают в осадок. Данный процесс может протекать в течение нескольких недель при невысоких температурах воздуха.

Необходимо отметить, что процессы деградации и омыления пектиновых кислот являются независимыми процессами, протекающими отдельно. Разделен и их принцип действия в молекуле пектина. Снижение величины рН влияет на омыление эфирных групп в пектине, а увеличение температуры - влияет на разрыв гликозидных связей в молекуле пектина. При увеличении содержания щёлочи происходит разложение протопектина, при этом в пектиновых кислотах происходит процесс полной деметилизации. Омыление молекул пектина в щелочной среде протекает даже при низких (комнатных) температурах.

Разрушение пектиновых веществ происходит при добавлении аскорбиновой кислоты с участием кислорода. Также известно, что ингибитором окисления

пектиновых веществ является сахароза, то есть окислительный распад пектинов снижается при добавлении в растворы пектинов сахарозы.

Одной из важных характеристик пектиновых веществ является взаимодействие пектинатов с различными окислителями, данное свойство ПВ определяет методы выделения пектинов из различных видов растительного сырья и методы их переработки.

Сами пектины в организме человека не усваиваются, частично они расщепляются пектиназами микроорганизмов. Но эти вещества содержат большое количество свободных карбоксильных групп, способных к прочному связыванию солей тяжёлых металлов за счёт комплексообразования. Образовавшиеся комплексы металл-пектин являются высокомолекулярными веществами, способными к коллоидообразованию.

Комплексо-и коллоидообразование в растворах пектинов способствует удалению ионов металлов из внутренней среды организма, паренхиматозных органов, накопивших микроэлементы [24].

Комплексообразующие (хелатные) свойства пектина (образование циклических комплексов поливалентных металлов) обусловлены наличием в молекуле этого полимера свободных гидроксильных и карбоксильных групп галактуроновой кислоты, то есть зависят от степеней этерификации молекул пектина, однако, как показано в [18], молекулярная масса не оказывает существенного влияния на указанные свойства пектинов.

Соли металлов при добавлении к пектиновым растворам способствуют образованию пектинатов металлов – устойчивых нерастворимых соединений, не абсорбирующихся в кишечном тракте. Структурирование пектиновых комплексов зависит от многих факторов: степени этерификации, от природы иона металла (s-, p-, d-элементов), от структуры полимерной молекулы пектина (имеющиеся в комплексе пектина свободные и связанные карбоксильные группы, стереохимическое строение пектиновых молекул), а также от условий проведения реакций комплексообразования (концентрация, pH, температура и др.). Образование хелатов, их активность и прочностные характеристики находятся в зависимости от степе-

ни этерификации ПВ, то есть в молекуле ПВ необходим учёт этерифицированных и свободных карбоксильных групп и их соотношение. При этом наблюдается следующая тенденция - чем больше в ПВ свободных карбоксильных групп, тем меньше степень этерификации и образование хелатов металлов протекает быстрее и активнее протекает комплексообразование [25-26].

Одним из важных свойств ПВ является их комплексообразующая способность, она определяет лечебные и профилактические свойства пектинов, основанные на их радиопротекторных свойствах [27]. В работе [28] экспериментально подтверждается, что содержание свободных карбоксильных групп оказывает влияние на комплексообразующие характеристики различных пектиновых соединений. То есть авторы констатировали, что повышении среды pH, повышении степени диссоциации свободных карбоксильных групп, снижение степени этерификации пектиновых молекул увеличивают способности молекул пектина по связыванию поливалентных катионов.

Экспериментальным путем выявлено, что адсорбирующие свойства по связыванию уксуснокислого свинца значительно выше по сравнению с активированным углём. Пектиновые вещества при степени этерификации в пределах от 50 до 60% способствуют его снижению в костях и максимальному выведению свинца из организма. Пектиновые вещества также проявляют активные комплексообразующие свойства и образуют комплексы со многими химическими элементами и химическими веществами, в частности, радиоактивным иттрием, рутением, церием, цезием, цирконием, кобальтом, стронцием, а также с некоторыми другими металлами, с образованием солей пектовой кислоты.

Авторы [29] данную последовательность следующим образом: с участием катионов металлов – двухвалентных никеля, кобальта, меди, марганца происходит не только образование соединений вида $R(COO)_2M$ также за счёт образования солей вида $R(COO)Me(OOCCH_3)$ и взаимодействия с оксигруппами макромолекул (кроме карбоксильных групп) образуются и некоторые другие соединения.

При попадании в желудочно-кишечный тракт пектин способен к набуханию и образованию гелевой массы. Набухшая гелевая масса при движении по

пищеварительному тракту обезвоживает его и по мере продвижения по кишечнику связывает токсичные вещества в комплексы.

Как показано в работе [30], пектинаты металлов легко образуются из низкоэтерифицированных пектиновых веществ, а действие метоксилированных высокоэтерифицированных пектинов заключается в том, что они оказывают обволакивающее действие на стенки кишечника и посредством оригинального механизма гель-фильтрации (когда слои воды и вещества не перемешиваются) происходит снижение всасывания в стенки кишечника молекул, имеющих малые размеры (радионуклидов и тяжёлых металлов).

Авторы [31] разработали методические рекомендации для определения в пектиновых веществах их сорбционных способностей. Методика основана на комплексонометрическом титровании, в качестве индикатора предложено использовать сухую смесь NaCl и эриохрома черного Т.

Пектиновые вещества также проявляют свойства защитного действия, при этом основной характеристикой данного свойства являются их сорбционные способности (СС). По мнению авторов [32], пектины проявляют свойства детоксикации тем сильнее, чем выше их величины СС. Средние СС пектиновых веществ находятся в пределах 200 мг Pb²⁺/г пектина.

В настоящее время пектиновые вещества нашли применение, как профилактические средства, применяющиеся для групп населения, которые проживают на территориях, загрязнённых тяжёлыми металлами и различными радионуклидами. Применение пектинов в указанной области основано на способностях низкоэтерифицированных ПВ к образованию устойчивых комплексов с различными радионуклидами и ионами тяжёлых металлов (ионы стронция, цинка, кобальта, свинца). Кроме того, состояние здоровья людей улучшается при использовании физиологически ценных пищевых добавок из ПВ (функциональных ингредиентов), которые являются пищевыми растворимыми волокнами пектинов. Специфичность физиологического воздействия пищевых растворимых волокон пектиновых веществ заключается в способности пектиновых волокон к нормализации

деятельности желудочно-кишечного тракта, выводу из организма некоторых тяжёлых металлов и токсинов, снижении уровня холестерина в крови.

Известно, что здоровый человек ежедневно должен потреблять от 5 до 6 грамм пектиновых веществ.

Основные функциональные свойства пектинов оказывают воздействие на их области применения в народном хозяйстве. Способности пектинов к гелеобразованию широко применяются в консервной и кондитерской отраслях при производстве гелеобразной фруктово-ягодной консервной продукции, желейных кондитерских изделий. К ним относятся различные мармелады, желе, зефиры и пастилы, конфитюры, джемы, а также фруктовые начинки.

При получении различных кисломолочных продуктов (кефиров, йогуртов, творожков и др.) используется следующая способность пектиновых веществ – растительные и животные белки могут образовывать комплексные соединения с пектинами. Кроме того, высокоэтерифицированные пектиновые молекулы способны к образованию пектин-протеиновых сложных комплексов. При рН высокоэтерифицированных пектиновых молекул, находящемся в пределах от 4,0 до 4,2 ПВ могут взаимодействовать со сложными животными белками (например, казеином молока), при этом в белковых молекулах происходит изменение их общего заряда и, как следствие, в кислой среде обеспечивается их стабильное состояние.

Молекулы пектиновых веществ также проявляют технологические функции, то есть молекулы пектина оказывают стабилизирующее действие на такие пищевые системы, как соки с мякотью, мороженое, майонезы. Пектиновые вещества проявляют также свойства крахмалов, то есть они широко применяются в эмульсионных продуктах (майонезы, наливные маргарины), в качестве низкокалорийного заменителя жиров.

Применяются пектины и для обогащения хлеба. Исследования показали, что внесение в тесто пектинов цитрусового происхождения влияет на коллоидные, биохимические и микробиологические процессы приготовления теста: снижается рН, происходит увеличение значений его начальной кислотности. При этом в тесте активируются процессы брожения, укрепляется клейковина, что особенно

важно при использовании слабой муки. Подтверждено, что имеющиеся в муке и тесте пектины положительно влияют на готовые хлебные изделия – они дольше сохраняются свежими, и не черствеют [10, 33].

Таким образом, пектины по своим физико-химическим свойствам являются важнейшими физиологически ценными пищевыми добавками. Из них пектины класса E440a являются пищевыми добавками природного происхождения, их можно применять в больших количествах, так как они являются безвредными для человеческого организма.

1.4. Общие сведения о гидрогелях

Гидрогелями называется класс коллоидных гелей в водной среде, в которой вода вступает во взаимодействие с коллоидным гелем и образуется желеобразные соединения. Наиболее распространёнными и всем известными гидрогелями являются крахмал и желатин. Гидрогели являются гидрофильными соединениями, они присоединяют молекулы воды по имеющимся полярным группам. Кроме того, гидрогели также могут являться амфифильными соединениями (в состав которых входят липофильные и гидрофильные группы (способные растворяться в маслах и воде)). В гидрогелях за поглощение молекул воды и кинетические процессы отвечают различные химические структуры, а также процессы вспенивания и сшивания молекул. Различные гидрогели могут поглощать различное количество воды, которое колеблется от 0,1% до 100-500%, что зависит от целей применения данного гидрогеля. Гидрогели являются полимерами, в них можно увеличить поглощение количества молекул воды за счёт капиллярности, а также в результате вспенивания.

В настоящее время полимерные гели в связи со своими физико-химическими свойствами стали широко применяться, как полимерные материалы в различных отраслях народного хозяйства, с каждым годом всё большее их количество внедряется в производство.

По мнению авторов [34] к полимерным гидрогелям относятся сшитые на основе гидрофильных макромолекул полимеры, которые обратимо и равновесно

набухают в водных растворах или в воде. Полимерные гидрогели можно подразделить на: слабо-набухающие полимерные гидрогели, у которых степень свободного набухания находится в пределах от 0,5 до 1,0 мл на 1 г сухих веществ; сильно-набухающие полимерные гидрогели, степени свободного набухания которых составляют от 1,0 мл до 1,0-3,0 л на 1 г сухих веществ. Указанные набухающие свойства полимерных гидрогелей определяют их использование в различных областях.

Полимерными гелями являются полимерные длинные цепочки, которые набухают в растворителе, цепочки сшиваются между собой в общую пространственную сетчатую структуру ковалентными поперечными связями. Такая пространственная сетчатая структура гидрогеля может поглощать и удерживать большие количества воды – 2,0-3,0 литра воды на 1 г сухого полимера. На основании поглощения и удерживания воды полимерные гидрогели получили название молекулярных губок. Данное свойство высокой поглощаемости молекул воды присуще полиэлектролитным гелям, в составе которых находятся положительно или отрицательно заряженные группы. В полимерных гидрогелях на их степени набухания оказывают влияние различные физико-химические факторы, в частности, внешние условия (ионные силы растворов, pH, давление, температура), химические свойства (структура макромолекул, количество ионогенных групп, степени сшивания, сродство к молекулам воды и др.)[35].

Полимерные гидрогели, являющиеся сильно-набухающими, чаще всего полиэлектролиты, в их молекуле ионы с положительными зарядами связываются с основной цепочкой, а ионы с отрицательными зарядами остаются в растворителе в свободном состоянии. В полимерной сетке звенья с одинаковыми зарядами стремятся отталкиваться друг от друга, что способствует вытягиванию цепочек, которые изначально были свёрнуты и имели клубкообразную форму. В процессе вытягивания цепочек полимерный гель поглощает растворитель, набухает и сильно увеличивается в размерах. В процессе набухания участвуют низкомолекулярные противоионы, которые внутри молекулы геля свободно перемещаются за счёт растворителя, то есть происходит трансляционная энтропия. Однако молеку-

лярные противоионы не могут покинуть молекулу геля, так как при этом в полимере нарушится его электронейтральность. Следовательно, противоионы оказываются как бы запертыми в молекуле геля и не могут проникнуть за её пределы через внешнюю поверхность геля. Таким образом противоионы в молекуле геля участвуют в процессе энтропии, которая ответственна за трансляционное движение, так как противоионы заперты внутри комплекса геля. Возникающее в молекуле геля осмотическое давление как бы распирает изнутри молекулу и происходит её расширение и, как следствие, гель сильно набухает. Данный процесс аналогичен надуванию воздушного шарика газом под давлением.

По мнению авторов [36-38, процесс набухания, протекающий в полиэлектролитных гелях в присутствии воды объясняется осмотическим давлением противоионов, а также тем, что одинаково заряженные звенья геля отталкиваются друг от друга в результате электростатического давления. Поэтому, если в полиэлектролитном геле присутствует незначительное количество заряженных звеньев, то за набухание геля в этом случае ответственно осмотическое давление противоионов.

В работах [34, 35, 39] отмечается, что полимерные гели можно получить несколькими различными способами:

а) в процессе радикальной полимеризации гидрофильных мономеров, таких, как N-винилпирролидон, акриловая кислота и её соли, акриламида. В процессе полимеризации также принимают участие сшивающие агенты;

б) в процессе сшивания полимеров (полиамины, поликислоты, поливиниловый спирт, полиакриламид и др.) или гидрофильных олигомеров (олигоэтиленгликоли) с помощью стандартных способов синтеза полимеров с сетчатой структурой;

в) комплексообразование, в котором участвуют природные полимеры (желатин, декстран, целлюлоза и её эфиры, крахмал) и приведённые выше мономеры. В результате химических реакций между полимерами и мономерами происходит формирование сетчатой структуры полимерного геля в том случае, если, например, между привитым и сшитым полиакрилонитрилом протекает гидролиз.

Таким образом, исследование физико-химических свойств полимерных гидрогелей и их синтез позволяет расширить базу полезных продуктов на их основе и применять их в биотехнологиях, фармакологии, медицине и других областях народного хозяйства.

В настоящее время синтезированы полимерные универсальные гели, имеющие разнообразные химические структуры, позволяющие использовать их в различных направлениях. Так, например, благодаря высоким поглощающим способностям данные гели широко используют, как суперабсорбирующие материалы, из которых производят такие одноразовые товары широкого потребления, как продукты для личной гигиены женщин, детские памперсы. В получении данных товаров задействовано около 80% общего объема потребления суперабсорбирующих полимеров. Остальные около 20% произведённых суперабсорбирующих материалов нашли широкое применение (техническое и специализированное) в других важных отраслях народного хозяйства, в частности, управление поверхностными водами, средства личной гигиены, медицинские товары, средства пожаротушения, производство кабелей и проводов, и кабелей, производство упаковочных материалов, в сельском хозяйстве и садоводстве, в гражданском и промышленном строительстве и др. Применение суперабсорбирующих материалов в указанных областях основано на их высоких поглощающих способностях.

Авторы [40-45] сообщают, что широкое практическое применение полимерных гидрогелей основывается на исследовании их физико-химических свойств. Так, использование полимерных гидрогелей в производстве препаратов для фармакологической сферы способствует синтезу различных терапевтических макромолекулярных систем и принципиально новых лекарственных форм, в которых принимают участие синтетические и природные полимеры. Внедрение полимерных гидрогелей положительно влияет на сроки действия лекарственных препаратов, продлевает сроки их применения, а также уменьшает риски противопоказаний для лекарственных препаратов, уменьшает аллергические реакции. Добавки гидрогелей в лекарственные препараты выполняют также важную функцию – они направленно доставляют лекарственные соединения в нужные-

органы-мишени, снижая при этом риски побочных отрицательных влияний лечебных препаратов.

Следовательно, гидрогели являются универсальными материалами, включающими целый ряд химических структур, используемых для получения широкого диапазона применений в таких отличающихся друг от друга секторах.

1.5. Природные полимеры, как основа для получения гидрогеля

В основном получают полимеры естественным путём - это полимеры на биологической основе, самой обширной группой биологических полимеров является группа полисахаридов. Природные полимеры полисахариды, благодаря своим способностям к биологическому разложению и низкой токсичности являются широким исследовательским материалом. Природные полимеры нашли широкое применение в пищевой промышленности, биомедицине и биотехнологиях, в которых используют следующие полимеры - лигнин, целлюлозу, пектины, декстран, альгинат, хитозан и некоторые другие.

Гидрогели на основе целлюлозы. Материалы на основе целлюлозы являются перспективными материалами, проявляющими перспективные функциональные свойствами. К таким материалам необходимо отнести полимерные гидрогели, в которых основой являются целлюлоза и её производные.

Авторы [46-48] в результате исследований показали, что структура гидрогелей представляет собой пространственную трёхмерную структуру (3D), в результате чего гидрогели адсорбируют и удерживают в своей структуре воду, которая поддерживает пространственную стабильность молекул геля и водой заполняются пустоты, образованные в полимерных цепочках. Набухшие пространственные структуры 3D гидрогелей поддерживаются в стабильном состоянии при помощи системы различных сшивок внутри молекулы геля, имеющих химическую или физическую природу. К сшивкам, имеющим физическую природу, относятся ионные ассоциаты, мицеллы блок-сополимеров и водородные связи внутри молекул геля, данные сшивки являются слабыми; химические сшивки

формируются ковалентными связями, в результате чего гелирование получается более сильным.

Для гидрогелей на основе целлюлозы исследования развивались в нескольких направлениях, а именно:

а) исследования, направленные на получение гидрогелей из химических реакций природных или синтетических полимеров с растворами производных целлюлозы (метилцеллюлозы, оксиэтил- и окипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и др.) или их эфирными композитами [49-51];

б) работы других авторов [52, 53] направлены на синтез гидрогелей в различных средах (растворяющих и не растворяющих) из микрофибриллярной, нано- или микрокристаллической целлюлозы, которая предварительно гомогенизировалась ультразвуковыми или механическими воздействиями. Авторы модифицировали гомогенизированную целлюлозу, вводя в её состав неорганические или органические эфирные группы, затем способом отливки из них были получены либо органогелевые, либо гидрогелевые системы;

в) для синтеза гидрогелей на основе целлюлозы в последние годы получило развитие ещё одно направление [54-57], являющееся перспективным. Гидрогели по данному направлению формируются из растворов отливкой, осаждением или другими методами, растворы готовятся из различных растворяющих немодифицированную целлюлозу систем [54-57]. Данное направление более перспективно по сравнению с первыми двумя направлениями, так как синтез гидрогелей не осложнён этерификацией целлюлозы и предварительным получением нано- и микрочастиц целлюлозы. В качестве растворяющих систем в данном направлении синтеза авторы [54-57] рекомендуют использовать следующие сложные системы: N,N-диметилацетамид/хлорид лития, диметилсульфоксид/хлорид лития (ДМСО/LiCl), NaOH/мочевина/H₂O, тетрабутиламмоний фторид/ДМСО, смеси параформальдегид/ДМСО, а также ионные жидкости и комплексные двойные или тройные растворители. В работе [58] рекомендуется для формирования в растворах гидрогелей трёхмерной сетчатой структуры использовать сшивающие агенты, которые химическими или физическими связями соединяют молекулы

целлюлозы в устойчивые комплексные молекулы гидрогелей, которые проявляют свойства высокой механической устойчивости и высокие набухающие способности.

Гидрогели, которые получают с использованием сшивающих агентов, отличаются лучшими сорбционными свойствами в водных средах, то есть являются суперабсорбентами. Авторы [46] вводили в молекулу гидрогеля целлюлозы сшиватель 1,2,3,4-бутантетракарбоксилдиангидрид для трёх растворяющих систем (фторид тетрабутиламмония/диметилсульфоксид, LiCl/ДМАА и LiCl/N-метил-2-пирролидон) и показали, что в этих условиях достигаются высокие величины абсорбции воды (на 1 г полимера абсорбируется 987 г воды). Авторы [59] сообщают сведения о синтезированных гидрогелях, получаемых при регенерации растворов целлюлозы хлопчатника в системе NaOH/мочевина/H₂O (до 3000 мас%), сшивающим агентом в данном процессе авторы использовали эпихлоргидрин, с получением высоких абсорбирующих показателей воды. Авторы [49, 60] предлагают использовать в качестве сшивок для гидрогелей акриловую кислоту или акриламид, в результате использования которых между макромолекулами бактериальной и растительной целлюлозы образуются химические поперечные связи, способствующие формированию макромолекул гидрогеля трёхмерной структуры.

Образцы на основе целлюлозы, которые регенерируются в качестве гидрогелей, являются в основном малотоксичными или нетоксичными, хорошо совмещаются с человеческим организмом, их чаще всего используют в качестве нейтральных носителей, сорбентов в индустрии новых фармацевтических препаратов.

Процессы образования гидрогелей на основе целлюлозы имеют два основных направления, которые связаны с химической или физической сшивкой цепочек целлюлозы в целлюлозных растворах. Получение химически сшитых гидрогелей основано на использовании в качестве сшивающих агентов различных бифункциональных молекул, при этом различные молекулы с помощью ковалентных связей сшиваются и образуют гидрофильные трёхмерные сетчатые

структуры. В работах [58, 61] показано, что для целлюлозы сшивающими агентами с максимальными степенями сшивания являются многофункциональные карбоновые кислоты, карбодимиды, производные мочевины, эпихлоргидрин и альдегиды. Авторы [62] предлагают использовать следующие сшивающие соединения - сахарозу, глутаровую кислоту и глутаровый альдегид, а также диглицидиловый эфир этиленгликоля, которые активно участвуют в поперечной сшивке молекул и их применяют в качестве биосовместимых активаторов.

В гидрогелях общий объем пор и площади поверхностей с внесением в молекулы сшивающих агентов увеличиваются до определённых границ. Однако быстрая сшивка молекул гидрогеля вызывает в структуре геля неоднородность. Поэтому авторы [63] предлагают контролировать виды сшивающих агентов и их концентрации в случае, когда необходимо получить гель однородной структуры с заранее заданными однородностью и пористостью. Однако химические активаторы иногда снижают совместимость различных участков в молекулах геля, а в редких случаях предотвращают биодеградацию молекул гидрогеля, что важно учитывать при использовании гидрогелей в медицинской и фармацевтической областях.

При кристаллизации полимерных молекул происходит их физическая сшивка [55], образуются ионные [64] или водородные связи [65]. Известно получение сшитых прозрачных целлюлозных гидрогелей в процессах коагуляции и регенерации целлюлозы и вискозы в неводных органических растворах, в которых предварительно органические растворители смешивают в определённых пропорциях с водой.

Известны различные способы образования целлюлозных гидрогелей, в частности:

1. Бактериальный синтез, когда готовая гидрогелевая структура формируется на основании бактериальной немодифицированной целлюлозы [66]. Протекание данного синтеза основано на специфических свойствах бактериальной целлюлозы, которая имеет биосовместимость и химическую «чистоту», термическую стабильность, высокую механическую прочность, а также изначально геле-

образную структуру, что делает её перспективной для использования в различных областях. Однако синтез гидрогелей из бактериальной целлюлозы имеет ряд недостатков, в частности, бактериальная целлюлоза не растворяется в классических растворителях, так как в её составе имеются сильные меж- и внутримолекулярные водородные связи; она обладает сильными полимеризационными свойствами и, кроме того, имеет высокую стоимость. Меж- и внутримолекулярные связи бактериальной целлюлозы оказывают положительное влияние на образование двойного сетчатого строения молекул, когда происходит объединение бактериальной целлюлозы и различных полимерных молекул (хитозан, желатин и др.) или между ними происходит сополимеризация [49].

2. В синтезе участвуют целлюлозные модифицированные нановолокна [67,68], микрофибриллярная целлюлоза [69] с образованием прозрачных стабильных гидрогелей. Нановолокна целлюлозы имеют широкий спектр действий в некоторых органических растворителях при низких концентрациях в водных растворах благодаря имеющимся сильным сдвиговым напряжениям (при ультразвуковых воздействиях или высокоскоростных механических дезинтеграциях).

3. Синтез гидрогелей в органических или неорганических растворителях (ионных жидкостях, растворах NaOH-вода, тиоцианате кальция, NMMO), где после растворения целлюлозы заменяют растворитель на спирт или воду или другие осадители.

4. Синтез гидрогелей осуществляется сшивкой растворов эфиров целлюлозы (натрий карбоксиметилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, этилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, метилцеллюлозы) с молекулами воды. При этом количество и виды катализаторов и сшивающих агентов варьируются в зависимости от участвующих в синтезе производных целлюлозы [50, 61, 70,71].

Гидрогели на основе хитозана. В настоящее время возросла потребность в использовании гидрогелей, которые, помимо хороших гидрофильных характеристик имеют и ряд других полезных свойств, в частности, электропроводность, оптическая прозрачность, совместимость с биологическими тканями, высокие прочностные свойства гидрогелей в гидратированном состоянии, газопроницае-

мость, характерная гидрофобным гидрогелям (фторполимерам и полисилоксанам) и др. Объединение в одном материале вышеуказанных свойств даёт возможность создания уникальных полимерных изделий, таких, как новые мембранные материалы, сорбенты, поглощающие гидрофобные и гидрофильные вещества, носители лекарственных средств, которые нерастворимы в воде, мягкие контактные линзы, имеющие высокую кислородопроницаемость, и многие другие.

Чтобы отвечать особым требованиям, предъявляемым к гидрогелям, для полимерной сетки на основе хитозана должны выполняться следующие условия: 1) полимерная сетка должна свободно пропускать молекулы воды; 2) центрами формирования молекулярной сетки должны быть связи между цепочками полисахарида. Гидрогели, которые удовлетворяют указанным требованиям, могут быть получены физическими взаимодействиями (ван-дер-ваальсовы, водородные и электростатические связи, которые могут возникнуть между полимерными цепочками в структуре гидрогеля) [72, 73].

На рисунке 1.2 приводится схема важнейших физических взаимодействий, приводящих к гелированию гидрогелей хитозана (полиэлектролитных, ионных, гидрофобных ассоциаций и сложных сополимеров).

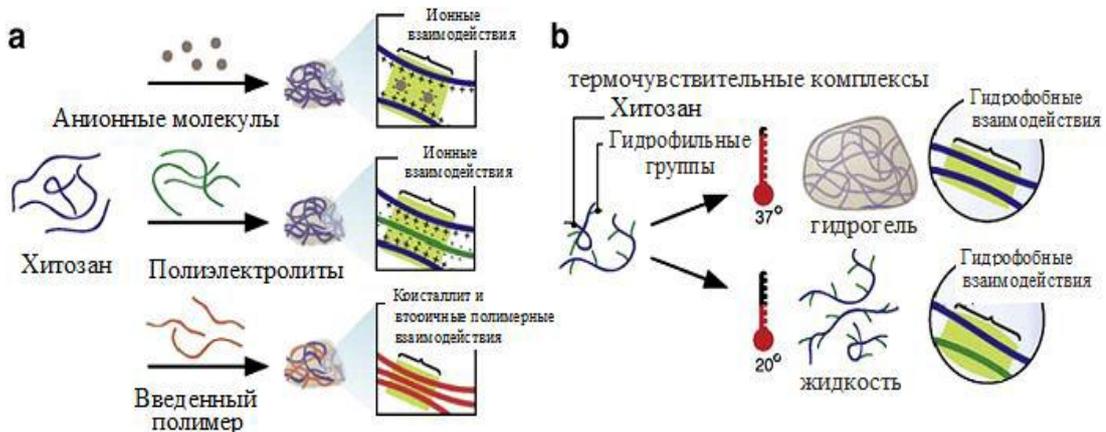


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение гидрогелей хитозана, полученных при различных физических взаимодействиях: (а) макромолекулы хитозана взаимодействуют с ионами, полиэлектролитами и нейтральными полимерами; (b) термочувствительные макромолекулы привитого сополимера хитозан-гель при температуре тела живого организма и жидкости при температуре ниже комнатной [72].

Гидрогели с участием хитозана получают в основном смешиванием определённых компонентов в определённых условиях. Гели хитозана являются короткоживущими – они сохраняют свои физико-химические свойства короткий промежуток времени (от 1 до 30 дней), а затем теряют свойств гелирования. Несмотря на это, их используют в краткосрочных биологических действиях, так как они легко формируются и при их формировании не участвуют дополнительные сшивающие агенты, которые часто являются токсичными. Они не нашли широкого применения в связи с их неконтролируемым растворением и низкой механической прочностью [74]. В молекуле хитозана имеются протонированные аминогруппы, посредством которых хитозан вступает с отрицательно заряженными анионами и молекулами в ионное взаимодействие. В работах [75, 76] описано получение ионных комплексов взаимодействием хитозана и анионов фосфатов, цитратов и сульфатов, в [77, 78] - получены ионные комплексы с хитозаном и комплексными анионами платины (II), молибдена (VI) и палладия (II).

В сформированных гидрогелях хитозана их физико-химические свойства зависят от различных факторов - концентрации раствора хитозана, степени деацетилирования, размеров анионных агентов, плотности заряда и др. Отмечается, что молекулы хитозана способны реагировать с макромолекулами других полимеров и образовывать интерполимерные комплексы. Данный процесс протекает, если в структуре макромолекул имеются соответствующие функциональные группы, и зависит от молекулярных характеристик полимеров, которые обеспечивают в макромолекулах комплементарность. Вопросам формирования интерполимерных комплексов и выявлению их свойств и закономерностей посвящено достаточное количество научных работ [79-82]. Если необходимо формирование прочных интерполимерных гидрогелей, помимо процесса комплексообразования используют процессы, стимулирующих возникновение ковалентных связей между макромолекулами. Процессы, в которых между функциональными группами полимеров происходят химические взаимодействия, более контролируемые. В основном низкомолекулярные сшиватели используются для структурирования полимеров, природы которых определена типом реакционноспособных

групп. Так, авторами [83] получены гидрогели хитозана и на основе ПВС, при этом использовался глутаровый альдегид в качестве сшивки. Показано, что наличие в молекуле ковалентных связей создаёт дополнительную прочность в молекулах интерполимерных гидрогелей и улучшает их прочностные характеристики.

Гидрогели на основе хитозана и синтетических полимеров, сформированные в виде полиэлектролитных комплексов являются более стабильными и для их сшивки нет необходимости вводить в комплекс сшивающие агенты. Как показано в работе [84], стабильность указанных комплексов определяется температурой, величиной pH, ионной силой растворителя и его природой, а также плотностью заряда. В работе [85] синтезированы и исследованы полиэлектролитные комплексы на основе хитозана, в которые в качестве агентов были введены различные соединения – синтетические анионные полимеры (полиакриловая кислота), белки (коллаген, кератин, фиброин, альбумин, желатин), анионные полисахариды (карбоксиметилцеллюлоза, гепарин, гиалуроновая кислота сульфат хондроитина, альгинат и др.), а также анионные макромолекулы ДНК, в результате экспериментов были получены растворимые в воде сложные комплексы хитозана. При формировании полиэлектролитных комплексов (ПЭК) аниогенные макромолекулы выбирают в зависимости от их зарядов в физиологических средах, так как на свойства гидрогеля и ионные взаимодействия внутри его молекулы оказывает влияние pH среды.

В работах многих исследователей, в частности [86] большое внимание уделяется исследованию так называемых «умных полимерных гелей», которые обратимо реагируют на изменения электрического поля, освещенность, присутствие определенных веществ, ионные силы, температуру, pH среды и некоторые другие свойства окружающей среды, причем в молекуле полимерного геля происходят при этом видимые изменения (сжатие, резкое набухание, образование новых фаз в гомогенных до этого растворах).

Для повышения термочувствительности гидрогелей хитозана, авторы [87-90] прививали на него блок-сополимеры полиоксипропилена, полиоксиэтилена и

поли(N-изопропилакриламид) с целью направленного транспортирования в клетки белков, пектидов и лекарственных препаратов. В [91] рассматриваются вопросы образования систем с контролируемыми высвобождениями активных компонентов при увеличении температуры тела, когда указанные компоненты предварительно смешивали с раствором хитозана, производили инъекцию в область поражения, при этом было отмечено внутри очага поражения формирование гидрогеля.

Формирование сшитой структуры молекулы полимера происходит по нескольким направлениям – это связывание полимера с помощью ковалентных связей и двухстадийная технология по сшиванию молекул полимера. Первая стадия ответственная за формирование определённого полимерного компонента с функциональными реакционноспособными группами. На второй стадии полимер, синтезированный на первой стадии, вносят в реакционную среду, добавляют мономер(ы), который связывается с первым полимером ковалентными связями.

В работах [92-95] авторы рекомендуют усиливать физико-механические свойства гидрогелей введением в их состав на начальной стадии формирования сшивающие бифункциональные агенты—диакрилат, диизоцианат, диглицидиловый эфир, глутаровый альдегиди др. Авторы [96, 97] создали гели хитозана с введением в молекулу хитозана сульфата декстрана, полиакриловой кислоты, которые обладают улучшенными физико-механическими свойствами, повышенным содержанием воды и более высокой чувствительностью к изменениям pH среды. Также отмечено, что при соотношении в макромолекуле хитозана $\text{NH}_2/\text{COOH}=25/75$ механические свойства геля являются оптимальными, а содержание воды в данном случае имеет минимальные величины. В работе [98] изучена биодеструкция гидрогелей при введении в макромолекулу геля различных ферментирующих веществ, а также биодеструкция нитевидными почвенными грибами. Показано, что у полученных таким образом гидрогелей улучшаются их физико-механические свойства в сравнении с обычными физическими гелями, однако у сформированных авторами гелей имеется несколько недостатков, в частности, в результате реакции полимера со сшивающими агентами, у полимера

значительно снижается физиологическая активность функциональных групп, происходит усиление токсичность полученных комплексов, обусловленная выделением из состава геля сшивающих агентов, полученный гель является слабоустойчивым соединением, и быстро разрушается [99].

1.6. Применение полимерных гидрогелей

Водорастворимые полимеры и гидрогели способны обратимо реагировать на незначительные изменения свойства среды. Авторы работ [37, 40] для применения гидрогелей, которые адекватно реагируют на изменение внешней среды, предлагают различное их практическое использование, а именно рекомендуют их применение для таких широко используемых областей практического применения, как, обезвоживание суспензий и концентрирование растворов белков [37,40], для создания мембран с регулируемой проницаемостью [40, 100], для сенсорных систем [40, 101], при выделении из растворов белков [102], создание лекарственных препаратов с заранее прогнозируемыми свойствами [39, 40,102], для адсорбции и разделения ионов [103], в экологических областях [104] и т.д.

Карбоксиметилкрахмал (КМК) широко применяется в нефтегазодобывающей промышленности в качестве стабилизатора и понизителя водоотдачи буровых растворов. Полученные образцы КМК в виде 4% водных растворов добавляли в буровой глинистый раствор и определяли водоотдачу на фильтр-прессе [105].

Производные крахмала нашли широкое применение в строительной промышленности. В работе [106] авторы разработали технологию получения сульфонированного крахмала, который используется, как суперпластификатор для строительных бетонов и цементов. Сущность метода заключается в сульфировании крахмала хлорсульфоновой кислотой (ClSO_3H) с введением в рабочие растворы CH_2C_{12} , сульфирование производится полусухим методом. У полученного по данной методике сульфонированного крахмала степень замещения по сульфогруппами находится в пределах от 0,114 до 0,047, при его добавлении в цемент в количестве 0,3% у цементов повышаются прочности, текучесть и равномерность распределения жидких цементов. В [107] на основе щелочестой-

кого модифицированного крахмала разработаны методики получения аквагелей, которые используются в получении лёгких бетонов [107]. В [108] рекомендуется использование кукурузных модифицированных крахмалов для получения различных строительных материалов, среди которых: штукатурные растворы, отделочные смеси, гипсовые материалы, обойный клей, строительные смеси и ряд других.

Гидрогели уже нашли достаточно широкое применение, как медико-гигиенические средства, как материал для контактных линз, как загустители водных сред и т.д.

В гидрогелевых системах доставки лекарственных препаратов (ЛП) высвобождение активных веществ осуществляется за счет набухания гидрогелевых макромолекул, при постепенном равномерном дозировании [109]. Данная система доставки функционирует на основе невысоких диффузионных скоростей, которые обеспечивают контролируемую пролонгацию процесса [110]. Основным материалом, из которого формируются полимерные гидрогели, являются природные полимерные соединения, их химические производные, синтетические полимеры, низкомолекулярные вещества. Природными биополимерами, на основе которых происходит формирование гидрогелей являются полисахариды, пектины, хитозаны, альгинат натрия.

Природные полисахариды сами по своей природе являются физиологически активными веществами, поэтому их применение в составе гидрогелей усиливает активность лекарственных препаратов реализацией синергического эффекта [111]. Кроме того, наличие в составе полисахаридов и их производных гидроксильных реакционно-активных групп способствует вступлению их в различные химические реакции, изменению их физико-химических, биологических, медицинских свойств, а также регулированию деформационных и реологических свойств гидрогелей на основе полисахаридов. В работе [112] авторы исследовали деформационные и реологические свойства гидрогелей на основе полисахаридов и их водные умеренно-концентрированные растворы, так как именно деформа-

ционно-реологические свойства оказывают наиболее сильное влияние на изменение молекулярных структур полисахаридов и их комплексов.

В работах [113-115] изучены хитозан гемо- и хитозанбиокомплексы и показаны их высоких иммуноукрепляющие, ранозаживляющие, противоопухолевые свойства, кроме того, указанные комплексы способствуют снижению в крови уровня холестерина. В составе хитозана имеются положительные заряды высокой плотности, за счёт которых хитозан имеет свойство образования прозрачных прочных плёнок. Авторы [111] показали, что производные хитозана, являющиеся гидрофобно-модифицированными, с многовалентными анионами образуют физические гели, которые обладают осаждающими, поглощающими и удерживающими свойствами по отношению к ионам металлов, поэтому их применение в медицинской области является перспективным, они являются носителями лекарственных препаратов с пролонгированным действием.

В [116, 117] показана возможность использования хитозана, как полимерной системы, доставляющей и контролируемой высвобождения биологически активных веществ через слизистые и, в частности, при их пероральном приёме. Кроме того, показана возможность использования хитозана в качестве полимерных покрытий, в состав которых введены различные терапевтические агенты (антиоксиданты, антибиотики, пептиды, ферменты и др.).

Также в настоящее время широко применяется в различных областях природный полисахарид - альгиновая кислота и её соли [118]. Альгиновая кислота и её соли обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются в медицине, биотехнологиях и пищевой промышленности. В медицине в основном используют кальциево-натриевые соли альгиновой кислоты, которые оказывают положительное действие в процессах эпителизации и регенерации тканей, являются местными тканевыми стимуляторами для формирования грануляционных тканей. Кроме того, соли альгиновой кислоты используют, как различные лекарственные формы медицинских препаратов, вспомогательные химико-фармацевтические средства. Известна способность солей альгиновой кислоты по выводу тяжёлых металлов и различных токсинов из организма человека.

Соли альгиновой кислоты при введении в них солей двухвалентных металлов сшиваются (структурируются), в результате чего изменяется структура макромолекул, и время пролонгирующего действия присутствующих в системе лекарственных препаратов увеличивается. Синтез на основе солей альгинатов (в частности, альгината натрия) является технологически простым, по сравнению с получением гелевых систем с участием крахмала, так как из технологического процесса исключается термическая обработка геля, и для набухания геля на основе альгината натрия необходимо только присутствие в системе дистиллированной воды.

Также в медицинской индустрии применяют природный полисахарид – пектин. Его применение в данной области обусловлено различным спектром физико-химических свойств, а именно: противовирусными, гемостатическими, детоксицирующими (связывание токсичных элементов и радионуклидов и выведение их из организма), повышающими сопротивляемость организма к отрицательным внешним воздействиям [119-121].

Пектины, благодаря вышеуказанным свойствам, нашли широкое применение в составах различных стабилизаторах растворов, эмульгаторов, гелей. Авторы [122] выявили следующую зависимость при растворении пектинов - чем меньше степень их полимеризации и выше степень метоксилирования, тем выше растворимость в водных растворах пектинов. Пектины также имеют гелеобразующие свойства, что позволяет их использовать в качестве дополнительной добавки или как носители лекарственных препаратов пролонгирующего действия [123].

Тем не менее, потенциальные возможности использования гидрогелей далеко не исчерпаны.

1.7. Комплексообразование биополимеров с тяжёлыми металлами

В последние годы проводится большое количество исследований, направленных на комплексообразовательные процессы с включением в них различных лигандов, в частности, комплексов биополимеров с включением в них различ-

ных металлов. Создание указанных комплексов направлено на поиск новых эффективных биологически активных соединений на основе металлов, обладающих большим спектром важных физико-химических свойств.

В составе комплексов многих органических соединений происходит взаимодействие имеющихся в них электрон-донорных групп с катионами тяжёлых металлов, при этом происходит образование ковалентных связей с сульфгидрильными группами белков, а также комплексов на основе amino-, фосфатных, карбоксильных и гидроксильных групп. При этом снижается токсикологическое действие тяжёлых металлов, так как они вступают во взаимодействие почти со всеми веществами, участвующими в клеточном метаболизме (порфиринами, фосфолипидами, коферментами, нуклеотидами, белками). Также авторы [124] выявили, что при взаимодействии тяжёлых металлов с различными группировками активных центров ферментов в составе микроорганизмов, первые способны замещать в ферментах различные ионы, таким образом, ингибировать природную активность ферментов.

Адсорбирование катионов металлов в клеточных оболочках бактерий происходит в электростатическом поле с помощью отрицательно заряженных фосфорильных, гидроксильных и карбоксильных групп клеточных оболочек. Авторы [125] также показали, что процесс сорбции металлов протекает, как процесс комплексообразования металлсвязывающих белков и металлов на поверхности клеток.

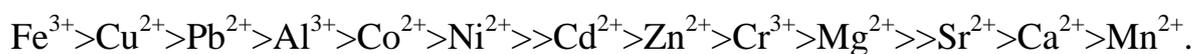
В [126] приводятся сведения о биосорбции на клеточных стенках грибов-спороангиофорах (*Rhizopusarrhizus*) радиоактивных элементов тория и урана, в которой принимают участие, как механизмы комплексообразования, так и механизмы физической адсорбции. Авторы [127] предлагают для сорбции металлов использовать бактерии в качестве сильных биосорбентов, поскольку в клеточных оболочках бактерий выявлены высокие удельные поверхности, положительно влияющие на процессы сорбции. В [128, 129] показано, что чистые штаммы отдельных видов микробов обладают высокими ёмкостями при селективном поглощении металлов из разбавленных металлсодержащих растворов.

Механизм сорбции тяжёлых металлов полученным хитином и хитозан-глюкановым комплексом определяется природой и валентным состоянием сорбируемого металла, а также химическим составом и pH среды. Сорбционные свойства хитина и его производных детально обобщены в работе [130]. Хитозан обладает разнообразной биологической активностью, так как имеет высокие положительные заряды, и его сорбция протекает по механизмам, характерным для сорбции молекул липидов, красителей, пестицидов и белков, а также аналогично хелатированию ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+}) и радионуклидов [131, 132].

Известно, что хитин- и хитозанглюкановые биополимеры выделенные из мицелиальной массы высших плесневых грибов *Aspergillus niger*, проявляют высокую сорбционную активность [133]. Показана высокая сорбционная ёмкость хитозансодержащих биоконплексов по отношению к ионам свинца (Pb^{2+}), которая составила от 120 до 130 мг/г. Для исследований были выбраны пробы хитин-глюканового комплекса (ХГК) и его деацетилированного продукта - хитозан-глюканового комплекса (ХТЗ-ГК). Исследования, проведённые с хитин- и хитозан-глюкановыми биополимерами, выделенными из мицелиальной массы высших плесневых грибов *Aspergillus niger*, по выявлению их сорбционной активности по отношению к ионам Pb^{2+} показали, что ХГК имеет более низкую сорбционную ёмкость (81,29 мг/г) по сравнению с деацетилированным биоконплексом ХТЗ-ГК, сорбционная ёмкость которого составляет 152,67 мг/г, так как в ХТЗ-ГК имеются первичные высокоактивные аминокгруппы.

Таким образом, после определений параметров сорбции ионов свинца (Pb^{2+}) на комплексах ХГК и ХТЗ-ГК, установлены механизмы и закономерности сорбционных взаимодействий адсорбционных центров биополимерных комплексов и адсорбатов, которые, как установлено в [133], заключаются в формировании стабильных хелатных комплексов. Также показана перспективность использования хитин- и хитозан-глюкановых биополимерных комплексов в качестве сорбентов, сорбирующих ионы свинца и других тяжёлых металлов из различных водных систем.

В работе [134] рассматривается комплексообразование ионов металлов с гумусовыми веществами (ГВ) почв. Для некоторых комплексов металлов с гумусовыми веществами экспериментальным путём найдены их условные константы устойчивости. Эксперименты были проведены для таких ионов металлов, как: Al^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Также авторы исследовали сродство активности металлов по сравнению к гумусовым веществам выбранных почв проведением модельных экспериментов и определением условных констант устойчивости исследуемых комплексов. На основании проведённых исследований и вычисленных констант устойчивости комплексов авторы создали схематическую цепочку «активности металлов»:



Полученная экспериментально в работе [134] схема «активности металлов» согласована с другими литературными данными, однако данная схема характеризует специфическое строением гумусных веществ, распространённых в северной тайге.

Авторы [135,136] разработали научные основы для направленной модификации биополимерных полисахаридных комплексов, материалов на основании формирования сорбционных полидентатных центров, в которых формируются хелатные комплексы на основе хелатов и тяжёлых металлов. Также авторы для процесса сорбции ионов тяжелых металлов выявили физико-химические закономерности, протекающие в гетерофазной системе сорбент - водный раствор. Рассмотрена сорбция ионов металлов целлюлозосодержащими материалами, изучена структура получаемых комплексов, количество, доступность и природа функциональных групп.

Исследованы кинетические и термодинамические процессы, протекающие в гетерофазной системе биополимерный сорбент - водный раствор, с целью определения зависимости свойств полисахаридных сорбентов от содержания и природы тяжёлых металлов [136]. Определена схематичная зависимость распределения катионов двухвалентных металлов, находящихся во взаимодействии с сорбционными центрами целлюлозы, схема расставляет металлы в последова-

тельности понижения их прочностных связей: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Определены строение и свойства биополимеров, а также их сорбционные центры и сорбционные характеристики и показано, что ионы металлов взаимодействуют с хелатными комплексами с образованием полидентатных центров сорбции, которые образуются по координационно-сольватационному механизму. Также установлено, что из водных сред ионы тяжёлых металлов сорбируются сорбционно-активными иммобилизованными группами, для которых изучена природа (дентатность, основность), а также определены их количества, необходимые для протекания процессов сорбции.

Для извлечения из водных растворов тяжёлых металлов с помощью биополимеров в настоящее время разработано большое количество различных методик. Это методики, основанные на использовании модифицированных химических, биохимических, физико-химических и физических методов, рекомендованные для использования очистки вод от тяжёлых металлов (для использования в водоподготовке, медицине, фармацевтической и пищевой, промышленности), а также для очистки различных пищевых растворов (вино, сок и др.). Полисахаридные комплексы, являющиеся остатками сорбции эссенциальных микро- и макроэлементов, используются для производства биологически активных добавок (БАДов), а сорбенты после процесса сорбции могут использоваться при производстве бетона.

В работах [137, 138] изучена комплексообразующую способность пектин содержащих продуктов (ПсП) по отношению к катионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . Концентрации пектиновых веществ составляли 0,14-0,2%, комплексообразующие свойства определялись в интервале рН от 1,5 до 1,8, которые были близки к рН желудка и желудочно-кишечного тракта человека. Показано, что комплексообразующие свойства пектиновых веществ в ПсП зависят от концентраций пектиновых веществ, то есть комплексообразующая способность всех ПсП увеличивается с увеличением содержания в них пектинов. Авторы отметили, что комплексообразующая способность ПсП увеличивается в более разбавленных растворах, а в концентрированных растворах она несколько ниже.

Также авторы [137, 138] отметили, что восстановленный ПсП в среде рН, равной 8,0, связывал 55,98 мг Pb^{2+} /г, то есть 19,3% общего количества введённого в комплекс Pb, при этих же условиях в исходном препарате происходило связывание 47,61 мг Pb^{2+} /г, то есть 16,4%. При более низких величинах рН среды, равных 1,5, связывание свинца в пектинодержащих продуктах было слабее на 8 и 10,8%, соответственно.

Способности пектина к комплексообразованию определяются также количеством свободных карбоксильных групп, то есть степенью этерификации метанолом. С уменьшением её растёт отрицательный заряд макромолекулы и, соответственно, связь пектиновых веществ с катионами усиливается, а константа устойчивости пектатов увеличивается. Проведенные в работах [122, 138] исследования сорбционной активности полностью диметоксилированного пектина выявили, что катионы по способности образовывать комплексы расположены в следующем порядке: $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+}$.

В работе [139] проведено исследование цитрусового пектина на сорбционную способность по отношению к ионам свинца, а также влияние температуры на сорбционную ёмкость. Проведён расчёт физико-химических параметров процесса сорбции ионов свинца цитрусовым пектином, позволивший установить, что процесс образования пектата свинца протекает, как реакция первого порядка, а функциональная зависимость сорбции от концентрации ионов свинца подчиняется уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха. Степень извлечения ионов свинца составляла 64% от исходной концентрации раствора.

В работе [140] исследованы комплексообразующие способности (КС) пектинов при взаимодействии пектинов с металлами в зависимости от рН среды и определены области оптимальных значений рН среды (составившие значения от 4,0 до 10,0), при которых КС пектинов и металлов являются максимальными. Также показано, что для каждого отдельного пектина КС также является индивидуальной. Максимальное комплексообразование отмечено при взаимодействии разбавленных растворов пектинов с ионами металлов. Рассчитаны концентрации

пектиновых растворов, в которых происходят максимальные комплексообразования с ионами металлов, составившие от 0,3 до 0,5%.

Комплексообразующие способности пектинов также зависят от природы металлов. Ионы металлов в зависимости от их активности к комплексообразованию можно расположить в следующей последовательности: $\text{Si}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Авторами [141] впервые были синтезированы металлокомплексы в процессе комплексообразования пектиновых полисахаридов и биогенных металлов (марганца, железа, меди, кобальта). Полученные металлокомплексы являются растворимыми двойными или тройными солями металлов и их можно использовать в получении биологически активных соединений.

В [142] показана важность ионов никеля и цинка в выполнении различных жизненно важных функций в организме человека. Создание новых биологически активных соединений на основе пектиновых полимеров и указанных металлов расширит спектр новых растворимых комплексов на их основе.

Аналогично синтезу никельсодержащих металлокомплексов и водорастворимых цинксодержащих полимеров, в работе [143] исследовано получение смешанных комплексов водорастворимых солей на основе различных биогенных металлов – марганца, железа, кобальта и меди. Исходным лигандом для получения комплексов с указанными металлами авторы использовали пектат натрия (натриевую соль деэтирифицированного пектина), степень солеобразования которого была высокой и составляла 100%. Вначале для исследуемых комплексов определялись пороговые концентрации образования растворимых и нерастворимых комплексов. Показано, что значения пороговых концентраций для никеля и цинка являются близкими с пороговыми концентрациями марганца, меди, железа и кобальта. Металлокомплексы образуют растворимые формы в тех случаях, когда в исходном пектате натрия 1-25% ионов натрия замещаются металлами.

Исследованы получение и свойства водорастворимых комплексов пектиновых полисахаридов с d-металлами, исследованы также закономерности, происходящие при комплексообразовании систем пектат натрия - соль d-металла.

Как показано в работе [144], образование водорастворимых форм комплексов пектата натрия с солями d-металлов происходит в пределах концентраций d-металлов от 0,009 до 0,002 г-экв/л, причём в указанных пределах концентраций не образуются побочные нерастворимые формы исследуемых комплексов.

Для комплексных соединений пектиновых полисахаридов с различными ионами металлов (в частности, Cu^{2+} -, Na^+ -комплексов) исследованы их структуры методом электронного парамагнитного резонанса (методом ЭПР-спектроскопии). Для твёрдых исследуемых комплексов определена структура, представляющая октаэдр, в плоскости которого расположены карбоксильные группы.

Методом ЭПР-спектроскопии также определены строения водных растворов комплексов с ионами Cu^{2+} и Na^+ и показано, они образуют прочные аква-комплексы Cu^{2+} и Na^+ без диссоциации. Полученные комплексы являются устойчивыми при pH среды, равной 3-7, в интервале $\text{pH} < 3$ ионы Cu^{2+} и Na^+ частично переходят в раствор и образуют прочные аква-комплексы Cu^{2+} и Na^+ . При значениях $\text{pH} > 7$ в растворах происходит образование комплексов, в которых ионы гидрооксония включаются в состав первой координационной сферы [143].

Большое внимание исследователей к природному полисахариду пектину объясняется оригинальностью свойств этого высокомолекулярного соединения-растворимостью в водных средах, способностью к комплексообразованию с участием малых и макромолекулярных молекул, формированию высоковязких гелей. Если проследить за закономерностями изменения вязкостных свойств в фагномерных трёхмерных структурах систем пектинов в зависимости от природы поливалентного катиона, то можно определить зависимость прочности структуры геля от размера (радиуса) иона гелеобразователя. Чем меньший радиус двух- или поливалентного катиона участвует и образовании трёхмерного геля, тем более формируется структурирование и высоковязкие системы. Как известно, увеличение радиусов ионов изученных катионов расположено в ряду $\text{Zn} < \text{Co} < \text{Al} < \text{Ca}$. Надо полагать, что при образовании пектатов Zn и Co идет со-

здание более прочных ассоциированных сетчатых структур, имеющих большие количества узлов сетки или «степеней сшивки» по сравнению с системами других пектинов [144].

Проблемы взаимодействия пектиновых полисахаридов с низкомолекулярными комплексообразующими и сшивающими агентами представляют большой научный и практический интерес в связи с возможностью формирования наноструктурных надмолекулярных систем металлокомплексов, обладающих уникальными электрофизическими и оптическими характеристиками, кроме того, имеющих высокие антибактериальные, каталитические и химические активности.

В частности, в серии работ А.Б.Зезина [80,104,145] показано, что интерполиэктролитные комплексы обладают высокой ионообменной ёмкостью, что делает возможным получение на их основе металлополимерных соединений и позволяет использовать для извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов. Осаждение и восстановление ионов металлов является основным методом получения наночастиц в полимерных матрицах. Настройка взаимодействия функциональных групп полианионов и поликатионов с ионами/поверхностью металлов обеспечивает широкие возможности для контроля структуры и размеров наночастиц и получения нанокомпозитов.

У полиэлектролитов функциональные группы обладают способностью связывать ионы металлов, что является перспективным направлением применения их, как прекурсоры в синтезе нанокомпозитов, компоненты селективных мембран и ионообменные материалы. Методы осаждения или восстановления ионов металлов используются в полимерных системах при формировании неорганических наночастиц заданной пространственной структуры и заданных размеров. Получил широкое развитие синтез металлических наноструктур, основанный на управлении взаимодействии между ионами или поверхностями металлов с функциональными группами поликатионов и полианионов. В данном синтезе поликатионы и полианионы металлов являются матрицами, на основе которых получают нанокомпозиты в полимерных плёнках, покрытиях, дисперсиях и растворах. Пленки интерполиэктролитных комплексов хитозана и полиакриловой кислоты

(ИПЭК) имеют высокие показатели диализной проницаемости для ионов и полярных низкомолекулярных соединений, поэтому оно способны стабилизировать наночастицы. ИПЭК являются матрицами в синтезе металл-полимерных нанокомпозитов, а также основой при разработке ионообменных материалов, поэтому интерес исследователей направлен на изучение в указанных комплексах ИПЭК процессов сорбции ионов металлов, протекающих на их поверхностях. Синтез металлополимерных нанокомпозитов основан на использовании различных комбинаций поликатионов и полианионов, в частности, синтезированы комплексы ПАК-хитозан, ПДАДМАХ-ПАК, полистиролсульфонат-ПЭИ, ПАК-полиаллиамингидрохлорид, пектин-ПЭИ, ПАК-ПЭИ и др.

Таким образом, потребности различных областей народного хозяйства в полимерных материалах с различными оптическими и электрофизическими каталитическими и другими свойствами стимулировали выполнение научно-исследовательских работ в области получения и изучения физико-химических и комплексообразующих свойств функциональных полимеров. Одним из перспективных направлений работ в этой области является использование полисахаридов, содержащихся кислотные и основные функциональные группы, возможности создания на их основе интерполимерных и металлокомплексов. Одними из перспективных объектов для этой цели могут быть использованы пектиновые полисахариды, обладающие водонабухающими и водорастворимыми свойствами и способностью к сорбции ионов металлов. Несмотря на многочисленные исследования в этом направлении, в литературе работы по изучению закономерностей сорбции ионов металлов в контексте оценки термодинамических параметров, вклада различных составляющих свободной энергии, в том числе гидратационных процессов не многочисленны. В то же время изучение вклада не только гипотетического ионного обмена, но и возможные дегидратации соответствующих ионов, наряду с изменением активности резинатов и их положительное или отрицательное действие в общем балансе свободной энергии являются важными для получения металлокомплексов с программируемыми свойствами.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Сбор и подготовка исходного сырья

Исходное сырьё для исследования было подготовлено после сбора урожая – были приготовлены корки апельсина, персиковые и яблочные выжимки, а также корзинки подсолнечника. Все образцы были разрезаны на мелкие куски и высушены на открытом воздухе. Высушенные образцы далее измельчали в ступке или на дробилке, тонкость помола составляла не более 100 мкм. Затем подготовленное таким образом сырьё в течение 2 минут обрабатывалось горячей водой (температура воды составляла 85°C) соотношение сырьё – вода составляло 1:20, затем проводили трёхкратную декантацию. В водорастворимых компонентах определялось содержание пектиновых веществ. После высушивания остатки подсолнечных корзинок промывались спиртом (изопропиловым или этиловым). В спиртовой экстракт переходило от 5,0 до 6,0% спирторастворимых компонентов. Затем остатки корзинок подсолнечника высушивали в сушильном шкафу при температурах от 95 до 100°C, помещали в полиэтиленовые мешки для хранения и дальнейшего использования.

Подготовленные данным методом образцы корзинок подсолнечника пригодны для исследования не менее одного года.

2.2. Характеристика реагентов и рабочих растворов

В данном исследовании использовались следующие реагенты и рабочие растворы: хлориды калия и натрия, сульфаты цинка и меди, ледяная уксусная кислота, серная кислота, соляная кислота, метанол, этанол (ректификат), изопропанол, тиосульфат натрия, ацетат натрия, гидроксид натрия, гидроксид аммония, индикаторы эриохром чёрный Т, мурексид (индикатор) и трилон Б (фиксанал). Классификации всех использованных в исследовании реактивов соответствовала маркам чистоты х.ч. или ч.д.а.

Растворы соляной кислоты готовили из концентрированной кислоты разведением дистиллированной водой до определённых значений рН (рН соляной

кислоты определяли рН-метром). Стандартные растворы трилона Б и гидроксида натрия готовили из их стандарт-титров.

2.3. Гидролиз-экстракция протопектина растительных материалов

Кислотный гидролиз проводили на образцах корзинок подсолнечника, имеющих в своём составе растительные протопектины. Образцы корзинок подсолнечника для исследования были подготовлены по вышеуказанной методике. Образцы экстрагировали соляной кислотой с варьированием следующих условий процесса экстракции: температура экстракции 85°C, гидромодуль 1:20, продолжительность процесса и значения рН варьировали в широких пределах [146].

После экстрагирования гидрализатный раствор охлаждали и нейтрализовывали аммиаком до рН = 3,5, затем водонабухающие компоненты центрифугировали, осаждали спиртом высокомолекулярные водорастворимые соединения и выделяли водно-спирторастворимые остатки, удаляя из них на роторном испарителе растворители. Таким образом, были получены три фракции, которые условно назвали олигосахариды (ОС), пектиновые вещества (ПВ) и микрогель (МГ).

После окончания процесса гидролиз-экстракции полученный раствор фильтровали через полиамидный или тканевый фильтр, отделяли осадок, который промывали дистиллированной водой три раза, высушивали его и взвешивали. Гидролизатный раствор аммиаком нейтрализовали до значения рН = 3,5, полученный микрогель (МГ) центрифугировали 30 минут для отделения от раствора, скорость центрифугирования составляла 4000-7000 об/мин. Таким образом был получен осадок микрогеля, который отделяли от растворов и промывали этиловым спиртом (70%) до полного удаления ионов хлора, затем промывали несколько раз этиловым спиртом (96%), сушили в сушильном шкафу при температуре от 55 до 60°C.

В гидролизатном растворе после центрифугирования остаются высокомолекулярные компоненты, которые осаждали в качестве осадка 96% изопропанолом или этанолом, взятом в трёхкратном объёме. Полученный осадок отделялся

от рабочего раствора центрифугированием, затем его промывали и высушивали способами, приемлемыми для микрогелей.

Из оставшегося водно-спиртового раствора или мембранных пермиатов (проникающих через мембраны растворов) после очистки через мембраны и концентрирования пектиновых веществ (ПВ), обработкой последовательно спиртом и водой с дальнейшей их перегонкой на роторном испарителе при температуре около 60°C получали низкомолекулярные сахара – олигосахариды, являющиеся моно- и олигосахаридами. Осадок представлял собой гель густой консистенции. Далее полученный осадок сушили при температуре от 40 до 50°C.

2.4. Метод концентрирования и очистки пектинового гидролизата

Гидролизатный нейтральный пектиновый раствор, полученный после центрифугирования, концентрировали в несколько раз (от 2 до 5 раз) на мембранной установке. Далее проводили разбавление концентрата дистиллированной водой (диафильтрация) и снова концентрировали.

В нашем диссертационном исследовании использовали лабораторные поливолоконные модули (5 KD. 400KD KrossFlow.США), полиамид (ВПУ-100-2, «Химволокно», г. Мытищи, Российская Федерация), мембранные поливолоконные промышленные модули на основе полиэфирсульфона (АП-ПС 100- 2,5 ГНУ г. Минск, Республика Беларусь), полиамидные мембраны (ХийуКалур, Эстония, УПМ-100 «Владипор», г. Владимир, Российская Федерация), плоские ацетаты-целлюлозы (УАМ-50, г. Владимир, Российская Федерация).

2.5. Определение в пектиновых веществах функциональных групп

Из высушенного сырьевого материала отбирали навеску образца весом ~0,1 г, смачивали небольшим количеством (5 мл) 96% этилового спирта, затем добавляли дистиллированную воду (100 мл) и перемешивали полученную смесь магнитной мешалкой в течение 1,5-2 часов, пока основное вещество полностью не растворялось [147]. Затем полученный раствор фильтровали, брали 10-20 мл раствора, титровали его гидроксидом натрия концентрацией 0,01н, поддерживая

pH среды, равной 7,5. Расчёт количества карбоксильных свободных групп (K_c) производили согласно следующему уравнению:

$$K_c, \% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 0,0045}{0,1g} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где: q –содержащаяся в аликвоте масса пектина (аликвота – 1 мл 0,1н раствора гидроксида натрия, в которой присутствует 0,0045 г карбоксильных групп).

После титрования раствора в колбу к нему добавляли 5 мл 0,1н NaOH раствора гидроксида натрия, колбу плотно закрывали крышкой и выстаивали раствор в течение двух часов при температуре от 20 до 40°C, пока раствор полностью не омылялся. Избыток NaOH потенциометрически титровали 0,1н раствором соляной кислоты, до резкого увеличения значений pH. Параллельно проводили контрольный опыт. HCl также потенциометрический до резкого скачка pH. Параллельно проводился холостой опыт. Расчёт количества этерифицированных карбоксильных групп (K_3) производили согласно следующему уравнению:

$$K_3 = N_{\text{HCl}} \cdot \frac{(V'_{\text{HCl}} - V''_{\text{HCl}}) \cdot 0,0045}{0,1g} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где: V'_{HCl} - объём раствора соляной кислоты с N-нормальностью, пошедший на титрование контрольной пробы;

V''_{HCl} - объём раствора соляной кислоты, пошедший на титрование пробы;

q - масса пектиновых веществ в аликвоте, г.

Определение содержания пектиновых веществ проводили согласно приведённой методике, кроме этого, сложноэфирные и карбоксильные функциональные группы определялись согласно традиционным методикам. Сущность традиционных методик заключалась в том, что анализы проводили для каждой отдельной фракции, содержание сложноэфирных функциональных групп рассчитывали после расчётов содержания общих карбоксильных групп и расчётов свободных карбоксильных групп, по их разнице находили содержание сложноэфирных групп.

2.6. Определение в пектиновых полисахаридах содержания кальция

Как указывают авторы [148], в растительном сырье перед определением содержания кальция его необходимо из связанного состояния перевести в состояние растворимое. Кальций растворяется только в сильных кислотах, таких, как азотная, серная, соляная и др.

Определение в пектиновых веществах кальция (Ca^{2+}) проводилось согласно следующей методике. Брали 100 мг растительного образца, обрабатывали 20 мл соляной кислоты 4н, затем проводили нейтрализацию раствора гидроксидом натрия (20 мл, 4н). Получали определённое количество раствора, который доводили до объёма 100 мл дистиллированной водой. Затем в него добавляли аммиачный буферный раствор (5 мл), имеющий $\text{pH} = 10-11$. Приготовление буферного раствора проводили следующим образом. Смешивали в литровой колбе концентрированный раствор NH_4OH (в количестве 350 мл) и 54 г NH_4Cl , взвешенного на технических весах. Общий объём доводили до 1 л дистиллированной водой. Исходные NH_4OH и NH_4Cl должны быть марок (х.ч.) или (ч.д.а.) без остаточных содержаний цветных, чёрных и щёлочноземельных металлов. Затем в полученный раствор приливали индикатор эриохром чёрный Т (от 0,5 до 1,0 мл). В методических рекомендациях предлагается также заменить индикатор на его порошкообразную смесь с NaCl в соотношении 1:100, которую прибавляют в раствор малыми порциями, пока раствор не приобретёт винно-розовую окраску). Далее полученный раствор нагревали до температуры 40°C и оттитровывали титровали раствором трилона Б (0,05н), пока раствор не приобретал сине-зелёную окраску. Если в растворе отсутствовали соли магния, то перед титрованием раствора в его состав вводился комплексонат магния $(\text{Na}^+)_2[\text{MgY}]^{2-}$ (в количестве 5 г). При содержании в растворе малых количеств тяжёлых металлов, в него перед титрованием вводили Na_2S (в количестве 0,5 г). Расчёт содержания кальция производили согласно следующему уравнению:

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{V \cdot N \cdot V_1 \cdot 20,04}{V_2 \cdot g} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где: V - объём раствора, полученного после разведения, мл;

V_1 - объём раствора трилона Б, мл;

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

N - нормальность раствора трилона Б;

20.04 - эквивалент ионов кальция.

2.7. Определение галактуроновой кислоты и её степени этерификации

Вначале для пектиновых полисахаридов проводят деметоксилирование, которое проводится при комнатной температуре, следующим образом. Готовят раствор образца с концентрацией 0,5 мг/мл, затем в колбу добавляют 0,5 мл приготовленного раствора образца, добавляют к нему раствор гидроксида натрия (0,05н, 2 мл), выстаивают в течение 30 мин, приливают раствор HCl (0,05н, 2 мл).

Затем к деметоксилированному раствору пектина (0,5 мл) приливают раствор сульфаминовой кислоты (4М, 40 мкл). Пробирки ставят в сосуд со льдом и в них осторожно по каплям приливают раствор бората в серной кислоте (2,5 мл). Раствор бората в H_2SO_4 готовят следующим образом: растворяют в 100 мл серной кислоты $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (х.ч., 250 мг), кислоту прогревают, пока не начинается выделение сернистого ангидрида, далее добавляют мочевины (х.ч., 0,15 г). Пробирки с раствором помещают в встряхиватель, нагревают в водяной бане при температуре кипения 15 мин, 60-90 мин охлаждают в воде со льдом. В охлажденный раствор добавляют раствор метагидроксибифенила (0,5%, 80 мкл), отстаивают в течение 3 мин, затем перемешивают, пока окраска раствора не держится стабильной около 10-15 мин. Оптическую плотность раствора измеряют в спектрофотометре при длине волны 525 нм [149]. Расчёт процентного содержания галактуроновой кислоты производили согласно следующему уравнению:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot V_2}{H \cdot V_1 \cdot 1000000} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где: a - количество в пробе галактуроновой кислоты, определяется построением калибровочной кривой, мкг;

H – масса навески, г;

V – объём экстракта, который получен из взятой навески, мл;

V_1 – объём пробы, который взят для разведения, мл;

V_2 – объём пробы, который получен после разведения, мл;

1000000 - коэффициент перевода в г;

100 – коэффициент перевода в %.

2.8. Определение степени набухания микрогеля в воде

Определение проводили согласно методическим рекомендациям, приведённым в работе [150]. Согласно методике, навеску микрогеля выдерживали в воде 24 часа с получением равновесного набухания. Затем образец помещали в центрифужную пробирку, которая была снабжена тefлоновой сеткой и центрифугированием при скорости вращения 5000 об./мин отделяли микрогель от межфазной воды, воду убирали из пробирки и затем взвешивали остаток и расчёт степени набухания микрогеля производили согласно следующему уравнению:

$$S = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0}, \quad (2.5)$$

где: W_0 - масса образца до набухания, г;

W_1 - масса образца после набухания, г.

2.9. Определение в пектиновых полисахаридах содержания цинка

Содержание цинка в пектиновых полисахаридах проводили согласно методическим рекомендациям, разработанным в [151]. Для сорбции ионов цинка пектиновыми полисахаридами были созданы статические условия. Перед началом опыта изучалась кинетика сорбции, что было необходимым условием для определения продолжительности процесса, при которой в системе достигается равновесие. При титровании полученного раствора трилоном Б определяли равно-

весные концентрации для ионов цинка. Контроль начального содержания ионов цинка осуществляли титрованием трилоном Б исходных растворов, представляющих собой раствор $ZnSO_4$. Содержание ионов цинка, которые сорбировались на поверхности пектиновых полисахаридов определялось по уравнению разности исходных и равновесных ионов цинка в растворе пектинового полисахарида. Процесс сорбции проводили в нескольких параллельностях, меняя концентрацию пектиновых веществ. Содержание пектата цинка определяли методами кондуктометрического и потенциометрического титрования.

Степени ассоциации противоионов кальция в бессолевом виде и в присутствии одновалентной соли были измерены кондуктометрически при $25,0 \pm 0,1^\circ C$ (CD 78 Tacussel кондуктометр с платиновым электродом CM 01/6). Концентрации низкомолекулярных электролитов ($CuCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$) были определены посредством содержания ионов Cl^- потенциометрически с использованием хлор-серебряного электрода.

2.10. Определение в пектиновых полисахаридах ионов меди

Определение сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами проводили двумя способами в статических условиях [152,153]. По первому способу, к объёму исследуемого раствора (5 мл) добавляли 0,4 мл раствора аммиачного буфера $pH=8-10$, при этом раствор приобретал слабо синий цвет. Предварительно готовили буферный раствор - на технических весах взвешивали NH_4Cl (54 г), отмеряли с помощью мензурки концентрированный раствор NH_4OH (25%, 350 мл), затем их смешивали и доводили объём дистиллированной водой до 1 л. Исходные NH_4OH и NH_4Cl должны быть марок (х.ч.) или (ч.д.а.) без остаточных содержаний цветных, чёрных и щёлочноземельных металлов. Затем в раствор добавляли индикатор мурексид, цвет окраски будет желтый, и титровали трилоном Б с концентрацией 0,025 н. до образования фиолетовой окраски раствора. Расчёт ионов меди в пектиновых полисахаридах производили согласно следующему уравнению:

$$x = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{m \cdot V}, \quad (2.6)$$

где: N- нормальность трилона Б;

V_1 -объём раствора трилона Б, мл;

M- масса сухого полимера, взятая для титрования;

V-объём пробы раствора, взятой для титрования, мл.

По второму способу определения ионов меди в пектиновых полисахаридах использовали следующие реагенты:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,05M раствор;

KJ - 5% раствор;

раствор крахмала свежеприготовленный (1%)- смешивают 1г растворимого крахмала с 15- 20мл дистиллированной воды, нагревают до кипения, после чего объём доводят дистиллированной воды до 100 мл;

H_2SO_4 – 1M раствор.

Определение ионов меди по данному методу проводят следующим образом. В колбу для титрования вносят 2,5 мл исследуемого раствора, 0,5мл 1M серной кислоты, 7,5мл раствора йодида калия и титруют тиосульфатом натрия до желтый окраски суспензии. Затем добавляют 0,5-1 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет совершенно бесцветной. Концентрацию ионов металла определяют по формуле (2.6).

2.11. Методика определения кобальта

Для определения ионов кобальта в растворе, брали 11 мг сухого порошка пектата кобальта в бюксе, добавляли 20 мл дистиллированный воды, ставили на 2 часа для набухания. После набухания ставили на магнитную мешалку для растворения образца, добавляли HCl (1мл, 6н) для нейтрализации и NaOH (1,5 мл, 4н). После растворения из этого образца брали 5 мл раствора в пробирку, добавляли 1 мл раствор аммиачного буфера pH= 8-10 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) и индикатор мурексид ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$), раствор приобретал жёлтый цвет, затем раствор титровали трилоном Б (трилон Б используется для определения многих ионов, таких, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , CN^- , PO_4^{3-} и др.) до фиолетовой

окраски [148]. Затем потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием определяли содержание кобальта в пектиновых веществах [150,151,154].

2.12. Определение в пектиновых полисахаридах сорбционной активности

Определение в пектиновых полисахаридах их сорбционной ёмкости проводили следующим образом. В пробирку помещали исследуемый образец (50 мг), добавляли к нему раствор сорбата определённой концентрации (3,0 мл), буферный раствор с известным значением pH (1 мл, 1M), затем доводили объём раствора до 5 мл дистиллированной водой. Содержимое пробирки перемешивали и инкубировали при температуре 20-30°C, после инкубации из пробирки обирали 2,5 мл раствора. Расчёт содержания связанного сорбата в пектиновых полисахаридах производили согласно следующему уравнению:

$$q = V(C(Мe) - C_0(Мe))/m, \quad (2.7)$$

где: q - величина адсорбции (мэк/г);

V - объём раствора в инкубационной ёмкости (мл);

$C_0(Мe)$ - исходная концентрация сорбата (мэк/мл);

$C(Мe)$ - равновесная концентрация сорбата (мэк/мл);

m – масса сухого образца ПВ (г).

Авторы [155] рекомендуют для расчётов содержания ионов металлов в растворах пектиновых полисахаридов использовать метод комплексонометрии или титрометрии.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объекты исследования. Ранее сотрудниками лаборатории высокомолекулярных соединений (ВМС) Института химии имени В.И.Никитина АН Республики Таджикистан было показано, что в зависимости от способа выделения пектиновых полисахаридов в режимах статики (СР) или динамики (ДР) гидролиз-экстракции растительного сырья выходы продуктов распада протопектина (ПП) существенно различаются между собой [156,157]. В частности, при температуре 70-85°С и рН=1,05-2 выходы водонабухающих компонентов распада ПП растительных материалов, условно названные микрогелем (МГ) возрастают в 3-7 раз при ДР по сравнению СР.

Аналогичные закономерности были обнаружены и при получении водорастворимых компонентов распада ПП, также условно названных пектиновыми веществами (ПВ). Важно, что в условиях ДР улучшаются и качества получаемых пектиновых полисахаридов - возрастает в фракциях содержание остатков галактуроновой кислоты при уменьшении доли нейтральных сахаров. При этом удаётся получить в широкой области рН раствора компоненты пектиновых веществ не только с высокими выходами, но и оптимальными молекулярными и структурными параметрами.

Исходя из этого, основная цель настоящей части работы заключалась в выявлении взаимосвязи условий выделения пектиновых полисахаридов и их сорбционной способности по отношению к ионам металлов. Объекты исследования были получены в условиях гидролиз-экстракции, проведенных в СР и ДР при рН=1,2 и температуре 85°С. В данном подразделе исследовательской работы исходными водорастворимыми сорбентами являлись пектиновые вещества (ПВ), выделенные из корзинок подсолнечника (ПВ-КП), яблока (ПВ-ЯБ), персика (ПВ-ПР) и кожуры апельсина (ПВ-Ц), для получения указанных соединений применялись динамический (ПВ-КПд) и статический (ПВ-КПст) методы. Для исследования также использовали пектат натрия (ПК-Na), полученный в контролируемых условиях рН диэтерификацией ПВ КП растворами гидроксида натрия кондуктометрическим и титриметрическим способами. Высокомолекулярными водонабухающими систе-

мами в исследовании являлись следующие микрогели: МГ-ПР, МГ-ЯБ, ПВ-Ц, МГ-КПст и МГ-КПд.

В экспериментальной части диссертационного исследования приводятся результаты изучения гидролиз-экстракции пектиновых веществ в статическом и динамическом режимах, синтеза и изучения свойств полученных в результате реакций конечных целевых продуктов (их степени набухания (S_0), содержание ионов Ca^{2+} , эфирное ($K_э$) и кислотное ($K_к$) числа, количество остатков галактуроновой кислоты ($ГК$) и степени её этерификации ($C_э$). Сорбирующими веществами были выбраны ионы двухвалентных металлов – кальция (Ca^{2+}), меди (Cu^{2+}), кобальта (Co^{2+}), цинка (Zn^{2+}) и свинца (Pb^{2+}). Концентрации в растворах исходных и равновесных ионов металлов определяли комплексонометрическим (титриметрическим) способом. Расчёт содержания полученных в результате экспериментов сорбатов в режиме статики (C_P) производили согласно следующему уравнению:

$$q = V(C_0 - C_P) / m,$$

где: V - объём в инкубационной ёмкости исследуемого раствора, мл;

C_0 - концентрация сорбата, исходная, мэк/мл;

C_P - концентрация сорбата, равновесная, мэк/л;

m – масса образцов пектиновых полисахаридов, г.

3.1. Сорбционные центры пектиновых полисахаридов

Сорбция ионов металлов синтетическими и природными полимерами в основном осуществляется по функциональным группам сорбента. В пектиновых полисахаридах этот процесс, как правило, происходит по карбоксильным группам остатков галактуроновой кислоты по реакции ионного обмена. В зависимости от источника пектиновых полисахаридов и способа их выделения, содержания $ГК$ не только различаются между собой, но и в разной степени блокированы ионами кальция или эфирными группами. Поэтому в нашем исследовании были рассчитаны содержания остатков галактуроновой кислоты, их степени этерификации, эфирные ($K_э$) и кислотные ($K_к$) числа, степени замещения карбоксильных групп ионами Ca^{2+} , и на основании полученных результатов нами были вычислены концентрации кальций-связанных ($CaГК$), этерифицированных ($эГК$) и свободных

(свГК) звеньев ГК, которые определялись в значениях мэк на один г исходного полимера, и эти данные были использованы для прогноза сорбционных способностей соответствующих пектиновых полисахаридов [158,159]. В таблицах 3.1 и 3.2 приводятся основные характеристики исходных объектов исследования, а на рисунках 3.1 и 3.2 - результаты их потенциометрического и кондуктометрического титрования.

Таблица 3.1 - Основные характеристики исходных пектиновых полисахаридов

Параметры	ПВ-КП	ПВ-ЯБ	ПВ-Ц	ПВ-ПР
ГК, %	69.39	78.74	84.15	65.30
СЭ ГК, %	86.95	76.73	52.1	94.94
НС, %	8.92	6.31	8.44	-
$[\eta]$, дл/г	1.72	3.29	3.75	-
Са, %	4.25	3.00	-	0.25

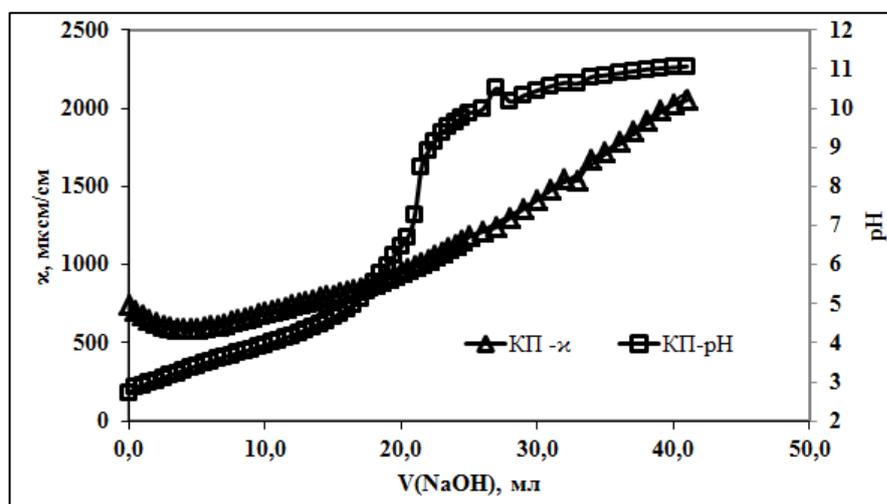


Рисунок 3.1 - Зависимость удельной электропроводности (κ) и pH раствора ПВ-КП от объема добавленного 0,1н раствора NaOH ($m(\text{PNa})=0,5005\text{г}$; $V(\text{H}_2\text{O})=100\text{мл}$).

На рисунке 3.1 (кривая pH-V(NaOH)), видно, что реакция между карбоксильными группами и остатками полигалактуроновой кислоты и раствором щёлочи идет типично между кислотами и основанием.

Таблица 3.2 – Основные характеристики исходных пектиновых полисахаридов

Образец	ГК, %	Кс, %	Кэ, %	Сэ, %	Ca ²⁺ , %
ПВ-ПР	65.30	0.72	13.50	94.94	0.25
ПВ-ЯБ	49.80	4.50	11.34	71.59	0.25
ПВ-КПст	62.00	9.00	6.48	41.86	1.25
ПВ-КПд	75.00	7.56	7.56	50.00	0.25
МГ-ПР	72.00	8.64	9.36	52.00	1.00
МГ-ЯБ	60.00	9.00	7.20	44.40	3.00
МГ-КПст	66.60	11.34	3.96	25.88	4.25
МГ-КПд	78.60	7.74	6.84	46.91	2.50

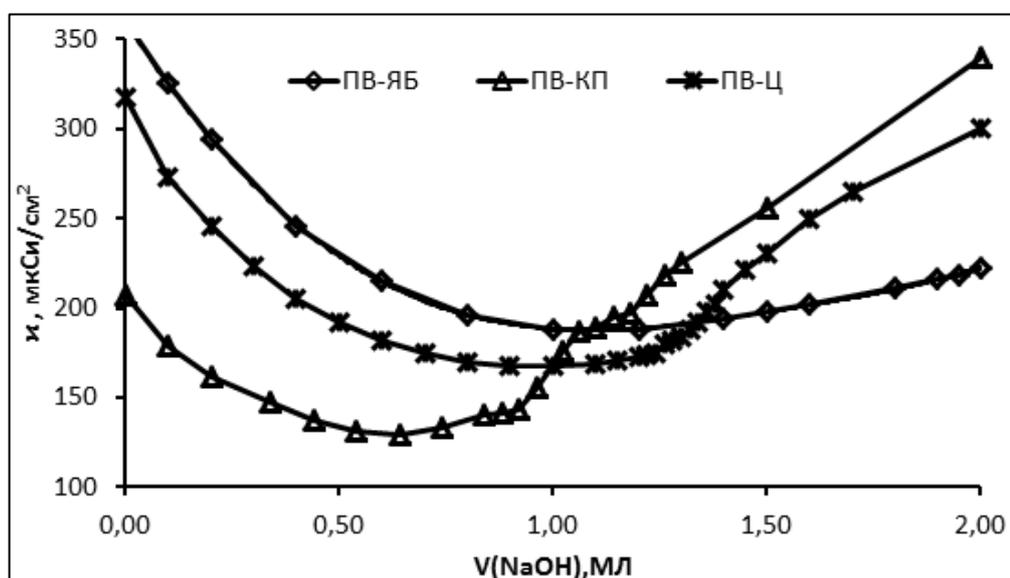


Рисунок 3.2 - Зависимость удельной электропроводности (κ) растворов ПВ от объема 0,01н раствора NaOH в начальной области титрования ($m(\text{ПВ-ЯБ})=0,0146\text{г}$; $m(\text{ПВ-ПР})=0,00715\text{г}$; $m(\text{ПВ-Ц})=0,0148\text{г}$; $V(\text{H}_2\text{O})$ для всех образцов по 5мл).

Из рисунка 3.2, где представлены данные кондуктометрического титрования для пектинов, полученных из различных источников сырья, следует, что в начальной области рН снижение величины удельной электропроводности (κ) является общим явлением, и этот процесс имеет место до достижения области рН, близкой к рК полимеров.

Полученные данные в системе координат рН- $\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha))$ достаточно хорошо укладываются в прямолинейную зависимость $\text{pH} = -1,433(\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha))) + 4,08$, с коэффициентом корреляции $R^2=0,981$, с величиной рК=4,08 (рисунок 3.3).

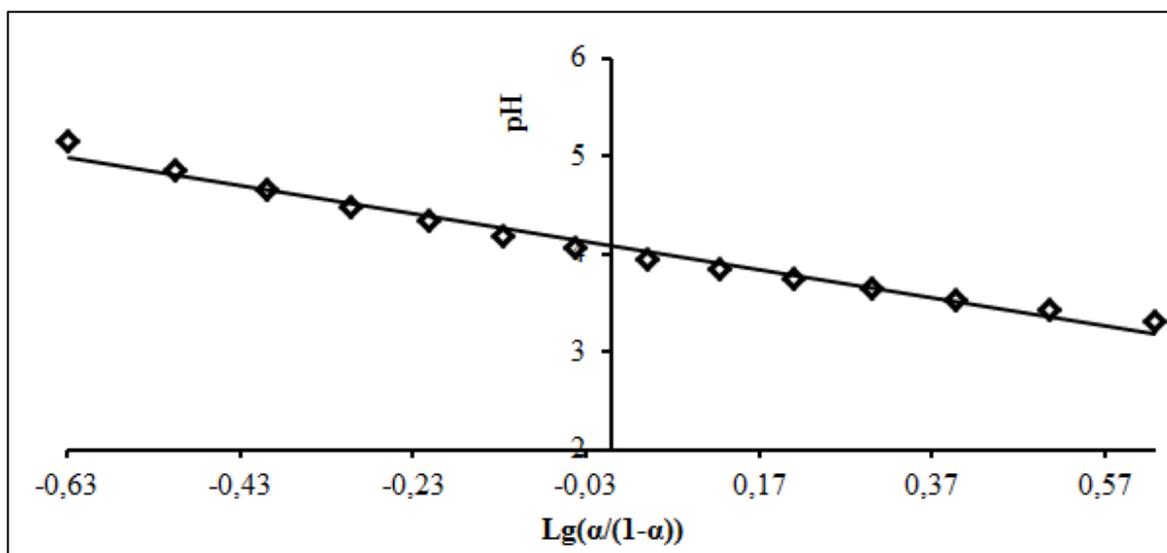


Рисунок 3.3 - Потенциометрическое титрование ПВ-КП с раствором NaOH в системе координат рН- $\text{Lg}(\alpha/(1-\alpha))$ ($c=0,1\text{н}$).

Причины снижения величины κ в начальной области рН раствора, скорее всего, связаны с малой подвижностью ионов водорода вследствие включения их в водородные связи.

Таким образом, данные потенциометрического и кондуктометрического титрования пектиновых полисахаридов свидетельствуют о возможном регулировании сорбционной способности изученных природных полимеров и достижении их максимальных ёмкостей в области рН вблизи рК соответствующих карбоксильных групп.

Принимая во внимание обстоятельство, что в пектиновых полисахаридах их карбоксильные группы представляют собой потенциальные центры, в которых

происходит связывание ионов металлов и модифицирующих агентов, интересными в плане исследования являются не только реакции ионного обмена, но и возможности гидратации и дегидратации функциональных групп, сопровождающие эти реакции, которые, безусловно, влияют на суммарную энергетику всего процесса. Некоторые сведения об этих процессах получены на основании экспериментальных результатов содержания Кэ, Кс, Сэ, ГК и ионов кальция, согласно которым затем определяют в исходных объектах исследования величины свГК, эГК и СаГК по реакциям ионного обмена (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Содержание в пектиновых полисахаридах остатков галактуроновой кислоты (ГК) и её производных

Образец	С(свГК+СаГК), мэк/г	С(СаГК), мэк/г	С(свГК), мэк/г	С(эГК), мэк/г	S(C(ГК), мэк/г
ПВ-ПР	0.189	0.125	0.064	3.298	3.486
ПВ-ЯВ	0.808	0.125	0.683	1.896	2.705
ПВ-КПст	2.060	0.625	1.435	1.380	3.440
ПВ-КПд	2.143	0.125	2.018	1.995	4.138
МГ-ПР	1.975	0.500	1.475	1.991	3.966
МГ-ЯВ	1.906	1.500	0.406	1.417	3.323
МГ-КПст	2.821	2.125	0.696	0.917	3.738
МГ-КПд	2.384	1.250	1.134	1.961	4.346

Из таблицы 3.3 видно, что вычисленные параметры пектиновых полисахаридов, полученные различными способами и сырьевых ресурсов, имеют значительные отличия, соответственно, можно ожидать, что для исследуемых полимеров их сорбционные способности также будут отличаться к различным ионам металлов [165-169].

3.2. Сорбционные способности пектиновых полисахаридов

Как уже отмечалось, пектиновые вещества – это биополимеры, в мономерных фрагментах цепей которых имеются, как карбоксильные, так и гидроксильные функциональные группы. Пектины представляют интерес для исследователей, так как на их основе возможно синтезировать различные практически ценные соединения, в частности, что представляет интерес для нашей диссертационной работы, это синтез координационных соединений с металлами, основанный на реакционной способности функциональных заместителей в пектиновых полисахаридах. В настоящее время область исследований, изучающая в целом координационные свойства углеводов и, в частности, металлокомплексы на основе пектиновых соединений, активно развивается. Интерес к синтезу металлокомплексов с природными углеводами базируется на возможности получения на их основе новых типов биологически активных веществ с различными физико-химическими характеристиками.

Важное значение в проводимых исследованиях играет синтез комплексных соединений с микроэлементами, которые являются двухвалентными биогенными металлами, это Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и некоторыми другими, которые, по мнению авторов [160-164], принимают активное участие в балансе наиболее важных процессов в живых организмах, которые протекают при участии нуклеиновых кислот и белковых молекул.

Так, например, нехватка цинка в организме приводит к усилению частоты простудных заболеваний у детей, ухудшению иммунитета в среднем возрасте, сокращает продолжительность жизни у пожилых людей. Ионы цинка активируют около 200 важных ферментов, обладают противовирусной активностью, обусловленной их ингибирующим действием по отношению к РНК-полимеразе вируса. Нехватка магния способствует развитию депрессий, повышается риск развития гипертонии, ишемической болезни сердца, атеросклероза. Ионы меди необходимы организму для синтеза миелина, из него сделаны оболочки нервных волокон. И если меди будет недостаточно, ребенок может вообще не заговорить. Ещё этот

элемент очень важен для нормального проведения возбуждения в мозге и нервах, для соединительной ткани, для защиты от анемии.

В настоящее время одним из важных критериев и основой развития новых технологий производства различных материалов можно считать тенденцию снизить отрицательное антропогенное влияние на окружающую природную среду. Исходя из этих позиций, использование возобновляемого сырья, биоразлагаемых нетоксичных природных полисахаридов является основополагающим преимуществом перед синтетическими полимерами.

В составе природных полисахаридов имеются высокие содержания электродонорных атомов, которые способствуют образованию в полисахаридах устойчивых хелатных комплексов с различными металлоионами, данное свойство природных полисахаридов нашло применение в синтезе нового класса эффективных сорбентов. Кроме того, природные полисахариды, благодаря своим комплексообразующим свойствам, получили практическое применение в катализе, в котором в настоящее время преобладают исследования, направленные на конструирование металлополимерных катализаторов.

Таким образом, значительное возрастание количества исследовательских работ в последнее время, в которых изучается комплексообразование полисахаридов с ионами металлов, обусловлено, в основном, широким спектром применения полисахарид-металлических комплексов и композиционных материалов на их основе. Соответствующие полисахаридные комплексы и композиты находят применение, как катализаторы, загустители, мембраны, лекарственные препараты и пр. Металлокомплексы на основе полисахаридов практическое нашли применение при выведении из организма человека радионуклидов и токсичных металлов, их используют для очистки загрязнённых сточных вод. Поэтому актуальной задачей данного исследования является сравнительное изучение комплексообразующих способностей пектиновых полисахаридов, которые получены из различного растительного сырья, с различными металлоионами.

Водорастворимые комплексы пектиновых веществ корзинок подсолнечника с ионами цинка. При проведении исследований пектиновых металло-

комплексов большое значение имеет их способность к растворимости в воде и водных растворах. Все известные в настоящее время комплексы пектиновых веществ с различными металлами являются не растворимыми в органических растворителях, в воде и водных растворах. Нами в рамках данного исследования получены растворимые комплексы пектиновых соединений из корзинок подсолнечника (ПВ-КП) с различными биогенными металлами [159] - диэтирифицированного пектина с максимальной (100%) степенью солеобразования, а также цинком на основе пектинового соединения - пектата натрия. Пектат натрия получали путём диэтирификации ПВ КП в титриметрически и кондуктометрически контролируемых условиях pH. Для этой цели сначала раствор ПВ с определённой концентрацией титровали раствором гидроксида натрия (0,1н) до резкого скачка потенциала (pH). Далее в раствор добавляли избыток раствора гидроксида натрия и отстаивали в течение 1 часа. В растворе полимера происходил процесс омыления его функциональных эфирных групп. Затем к раствору ПВ-КП добавляли трёхкратный объём этилового спирта с целью осаждения полученного пектата натрия. На рисунке 3.4 приводятся результаты изучения потенциометрического титрования раствора пектата натрия, выделенного из ПВ-КП в растворе NaOH. Далее осадок промывали спиртом до нейтральной среды и высушивали при температуре 45-50°C, полученный порошкообразный пектат натрия хорошо растворяется в воде. Полученный пектат натрия был использован для дальнейших исследований.

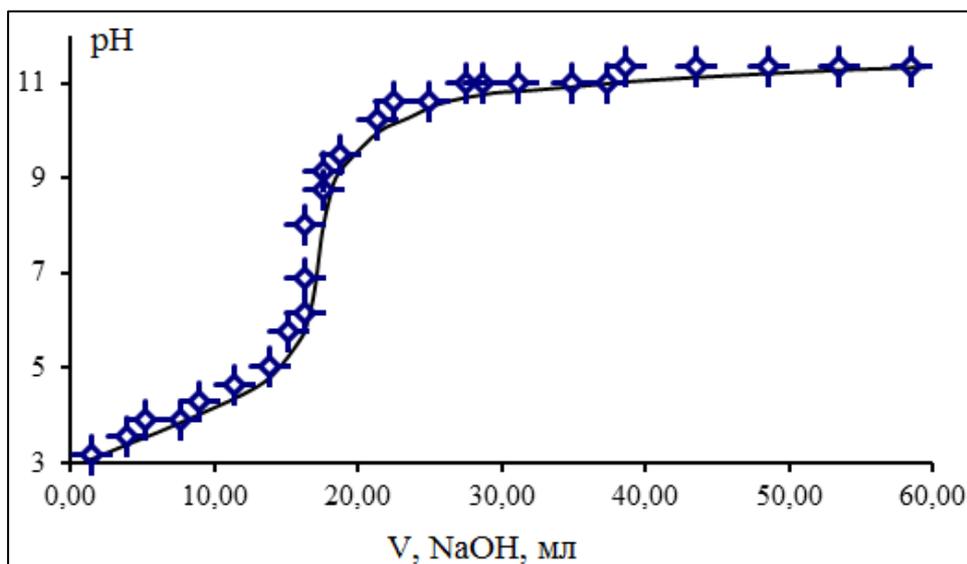


Рисунок 3.4 - Потенциометрическое титрование раствора ПВ-КП с раствором NaOH.

Сначала готовили раствор пектата натрия в концен-

трации 0,3-0,5%, затем титровали кондуктометрическим методом 0,01н раствором $ZnSO_4$ до полного протекания реакции обмена между катионами.

На рисунке 3.5 представлены результаты кондуктометрического титрования 0,5% раствора пектата натрия с 0,01н раствором сульфата цинка. Как видно из рисунка 3.5, до резкого перехода электропроводность уменьшается, в точке эквивалентности образуется нерастворимый осадок пектата цинка. При дальнейшем добавлении раствора сульфата цинка увеличивается электропроводность раствора за счёт свободных ионов натрия, цинка, и сульфата. Содержание ионов цинка в пектате цинка и в маточном растворе определяли методом комплексометрического титрования, используя трилон Б, а в качестве индикатора - эриохром черный Т.

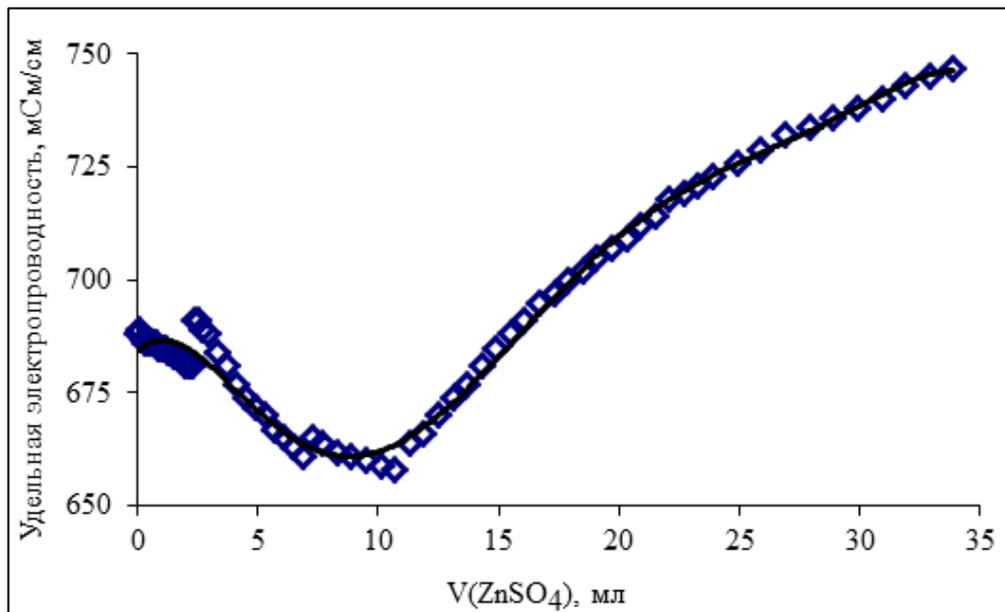


Рисунок 3.5 - Кондуктометрическое титрование пектата натрия раствором сульфата цинка.

Растворимые комплексы пектата цинка получают по механизму замещения, в котором ионы натрия замещаются ионами цинка. Исходя из этого, замещение ионов натрия на ионы цинка проводили из расчета до 30% от общего содержания ионов натрия. При этом происходило избирательное образование растворимых комплексов, в водном растворе не обнаруживались нерастворимые формы.

В результате был получен раствор - комплекс пектат-натрий-цинк, который осаждали трёхкратным объёмом спирта и промывали им до отрицательной реак-

ции на ионы цинка и сульфата, затем высушивали при температуре 45-50°C, таким образом был выделен пектат-натрий-цинк в виде порошка, растворимого в воде.

Изотермы сорбции ионов кальция и цинка пектиновыми полисахаридами. Сорбцию ионов кальция и цинка проводили в статических условиях. В навеску пектинового полисахарида добавляли определённый объём раствора рассчитанных концентраций соответствующих солей и оставляли в течение суток для достижения равновесной концентрации, и анализировали содержание соответствующих ионов во внешнем растворе. По этим данным и содержанию ионов в исходном растворе рассчитывали величины адсорбции сорбированных ионов (в единицах мэк на 1 г сорбента). Опираясь на данные таблиц 3.2 и 3.3 и отмечая, что в пектиновых полисахаридах их карбоксильные группы являются потенциальными центрами, в которых происходит связывание ионов металлов, а также учитывая значительные различия между параметрами, представленными в таблице 3.3, для объектов, полученных из различных источников растительного сырья и различных режимах гидролиз-экстракции, можно констатировать, что рассмотренные комплексы имеют различные сорбционные способности и различные их ёмкости по отношению к ионам металлов. Одним из важнейших параметров, наряду с количеством остатков ГК и степенью их этерификации, в пектиновых полисахаридах является содержание ионов кальция, которые в процессе гидролиз-экстракции переходят из ПП в МГ и ПВ (см. таблицу 3.2). Считается, что ионы кальция в пектиновых полисахаридах выступают в роли сшивающих агентов. Исходя из этого, для изучения диаграммы сорбции этих ионов пектиновыми полисахаридами необходимо полностью освободиться от них, и затем проводить сорбцию соответствующих ионов при различных концентрациях внешнего раствора. Освобождение от ионов кальция ранее в нашей лаборатории проводили промыванием МГ-КП раствором хлорида натрия. В настоящей работе этот процесс осуществили путём титрования раствором трилона Б. В таблице 3.4 приводятся подробные данные, характеризующие МГ-КП, на которых проводились исследования по сорбции и десорбции этих ионов. В эту таблицу включены также рассчитанные из

данных таблиц 3.2 и 3.3 количества эквивалентов потенциальных мест связывания ионов и нормальности раствора трилона Б.

Таблица 3.4 - Изменение набухаемости МГ-КП при титровании их раствором трилона Б

Параметры компонентов реакции		V(ТрБ), мл	V(МГ), мл	So, %	n(ТрБ), мэк	γ
%ГК	66.6	0	4.2	320	0	0
%СЭ ГК	25.88	2	7.9	690	0.1	0.10
n(ГК(МГ)), мэк	1.66	4	16.2	1520	0.2	0.20
N(ТрБ), н	0.05	6	17.5	1650	0.3	0.29
%Са(МГ)	4.25	8	19	1800	0.4	0.39
m(МГ), г	0.4826	10	21.5	2050	0.5	0.49
V(p-p), мл	32	12	22.5	2150	0.6	0.59
n(Са(МГ)), мэк	1.03	14	23.5	2250	0.7	0.68
V(экв ТрБ), мл	20.51	16	24	2300	0.8	0.78
n(эквТрБ), мэк	1.03	19	22.5	2150	0.95	0.93
$\gamma=n(\text{ТрБ})/n(\text{Са(МГ)})$		22	21	2000	1.1	1.07
m(МГ-КП) = 1г; So - степень набухания в воде, %						

Из таблицы 3.4 видно, что когда мы титровали раствором трилона Б первоначально набухший комплекс МГ-КП, степень набухания микрогеля увеличивается и находится в зависимости от сорбции ионов кальция из полимера. При этом отмечается следующая зависимость - с уменьшением количества ионов кальция набухаемость гидрогеля увеличивается, достигая максимальных значений при сорбировании гидрогелем ~80% металлоионов. Отмечается, что при этих значениях сорбции набухаемость микрогеля увеличивается в 23-27 раз по сравнению с первоначальным объёмом исходного сухого соединения. Сорбция и десорбция гидрогелем ионов кальция с участием трилона Б – это обратимый процесс, который может многократно переходить из одного состояния в другое. На

рисунке 3.6 приведены результаты исследования набухаемости гидрогеля МГ-КП при последовательном титровании трилоном Б и раствором хлорида кальция.

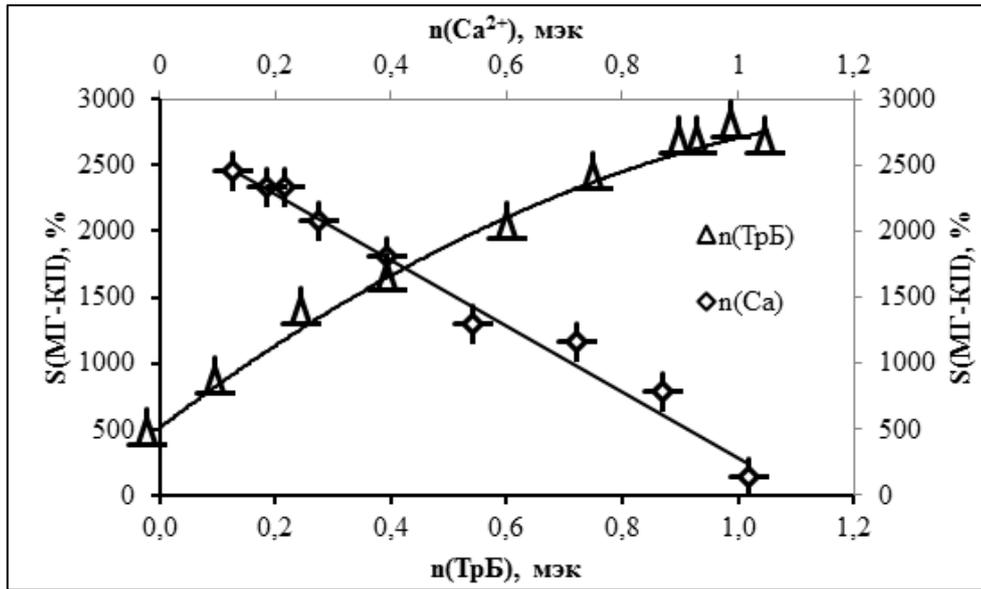


Рисунок 3.6 - Набухаемость гидрогеля МГ-КП при последовательном титровании трилоном Б и раствором хлорида кальция.

Незначительные различия кривых сорбции и десорбции ионов кальция гидрогелем МГ-КП могут быть связаны вымыванием небольших количествах низкомолекулярных фракций гидрогеля, первоначально связанных в трёхмерной сетке ионами кальция.

Таким образом, предварительно обобщая полученные данные по сорбции ионов кальция МГ-КП, следует отметить, что эти ионы действительно выступают в качестве сшивающих агентов при формировании гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов. С другой стороны, варьируя содержание ионов кальция в гидрогелях можно получить широкий набор водонабухающих систем, имеющих самостоятельное практическое значение, на основе доступного возобновляемого природного сырья - корзинок подсолнечника.

Аналогичным образом проводили сорбцию ионов цинка гидрогелем МГ-КП в статическом режиме эксперимента, предварительно установив условия достижения равновесия. Полученные данные в виде изотермы сорбции приводятся на рисунке 3.7, где для сравнения включены также результаты сорбции ионов каль-

ция в начальной области равновесной концентрации этих ионов во внешнем растворе.

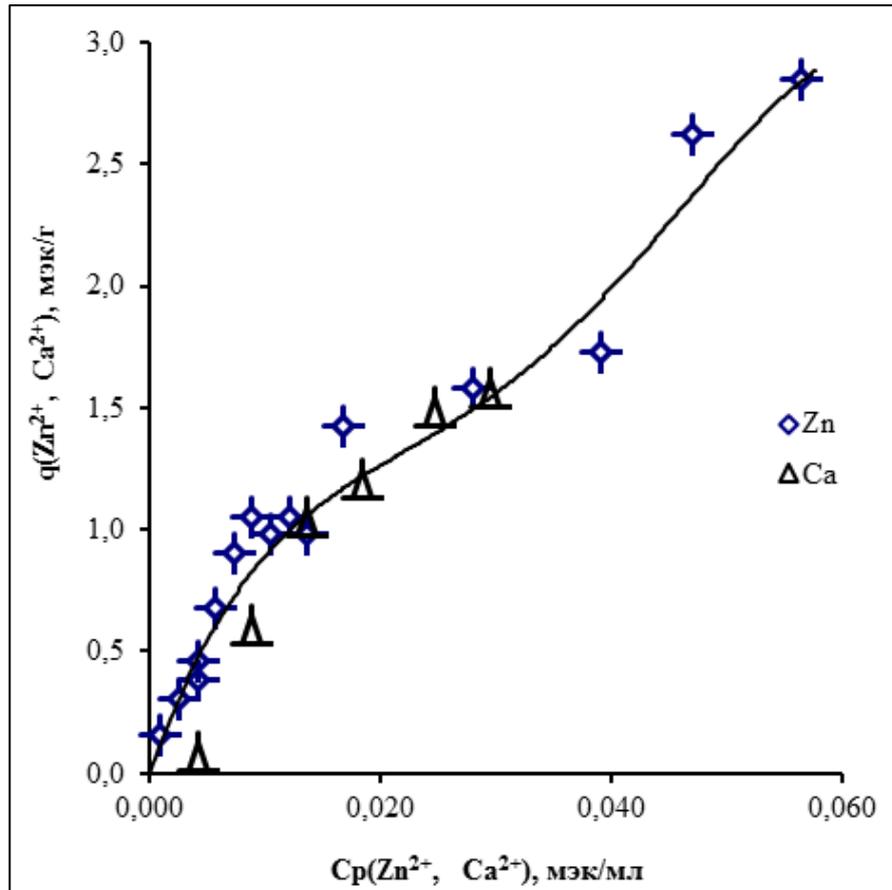


Рисунок 3.7 -Изотермы сорбции ионов кальция и цинка ПВ-КП.

Выбор области равновесной концентрации для ионов кальция обусловлен тем, что при увеличении её значений более чем 0,03 мэк/мл величина сорбции резко изменяется и не поддается описанию ни одной из известных закономерностей. До отмеченной области равновесной концентрации изотермы сорбции ионов кальция и цинка являются практически идентичными, однако для ионов цинка данная установленная закономерность сохраняется до тех пор, пока значения предельной концентрации ионов кальция не увеличатся в два раза. Аномальное поведение изотермы сорбции ионов кальция МГ-КП в различных областях их концентраций, по-видимому, обусловлено изменением механизма связывания этого иона гидрогелем. При титровании гидрогеля раствором солей кальция при низких концентрациях происходит независимое точечное связывание ионов по карбоксильным группам полимера по механизму Ленгмюровской адсорбции.

При последующем увеличении концентрации ионов кальция во внешнем растворе и достижении критической величины адсорбции, по-видимому, происходит изменение механизма сорбции от точечного связывания к кооперативному с образованием структуры известной в литературе модели «яичной коробки» [165].

Изотерма сорбции ионов кобальта пектиновыми полисахаридами. Кобальт относится к числу важнейших ионов, входит в группу жизненно необходимых микроэлементов [160]. Кобальт участвует в кроветворении, синтезе нуклеиновых кислот, мышечных белков, поддерживает дыхание, обладает противогипоксической активностью. Он входит в состав ферментативных систем, регулирующих белковый, углеводный и минеральный обмен. Кобальт усиливает ионизацию железа, ускоряет созревание эритроцитов, стимулирует нервную систему. Учитывая практически важные биологические свойства ионов кобальта с одной стороны, доступность и возобновляемость источника сырья для пектиновых полисахаридов, как носителя, с другой стороны, представляет интерес синтез и изучение металлокомплексов на основе ионов кобальта и гидрогеля МГ-КП.

Реакции комплексобразования компонентов проводили в статических условиях при контакте гидрогеля определённой навески ($m(\text{МГ-КП})$, г) и раствора хлорида кобальта заданных концентраций ($(C_0(\text{Co}^{2+}, \text{н}))$), и объемом ($(V(\text{Co}^{2+}) = 10$ мл). Реакционную смесь оставляли на время до одних суток, затем комплекс разделяли центрифугированием при скорости вращения ротора 7000 об./мин и определяли массу набухшего продукта реакции. В маточном растворе определяли концентрацию ионов кобальта путём титрования определённого объема ($(V_{\text{ан}}(\text{р-ра } \text{Co}^{2+})=2,5$ мл) реакционной смеси с раствором трилона Б (концентрации 0,05н). Результаты изучения сорбции ионов кобальта гидрогелем МГ-КП приведены в таблице 3.5. Из данных таблицы 3.5 и рисунка 3.8, где представлены результаты анализов исходной и равновесной концентрации ионов кобальта, а также диаграммы сорбции ионов кобальта гидрогелем МГ-КП видно, что закономерности адсорбции этого иона аналогичны сорбции ионов цинка. В тоже время из данных изотермы сорбции ионов кобальта (рисунок 3.8) чем в два раза превышает такую по отношению к ионам цинка.

Таблица 3.5 - Сорбция ионов кобальта гидрогелем МГ-КП*

$m(\text{МГ-КП}), \text{ г}$	$C_0(\text{Co}^{2+}), \text{ н}$	$V(\text{ТрБ}), \text{ мл}$	$C_p(\text{Co}^{2+}), \text{ н}$	$q(\text{Co}), \text{ мэк/г}$
0.0109	0.040	1.75	0.035	1.15
0.0104	0.050	2.18	0.044	1.54
0.0106	0.151	6.74	0.135	3.82
0.0108	0.200	9.08	0.182	4.26
0.0111	0.201	9.04	0.181	4.50
0.0106	0.250	11.8	0.236	3.30
0.0104	0.300	13.82	0.276	5.67
0.0103	0.350	16.22	0.324	6.21

Примечание: * $V(\text{Co}^{2+}) = 10 \text{ мл}$; $V_{\text{ан}}(\text{р-ра Co}) = 2,5 \text{ мл}$; $C(\text{ТрБ}) = 0,05 \text{ н}$

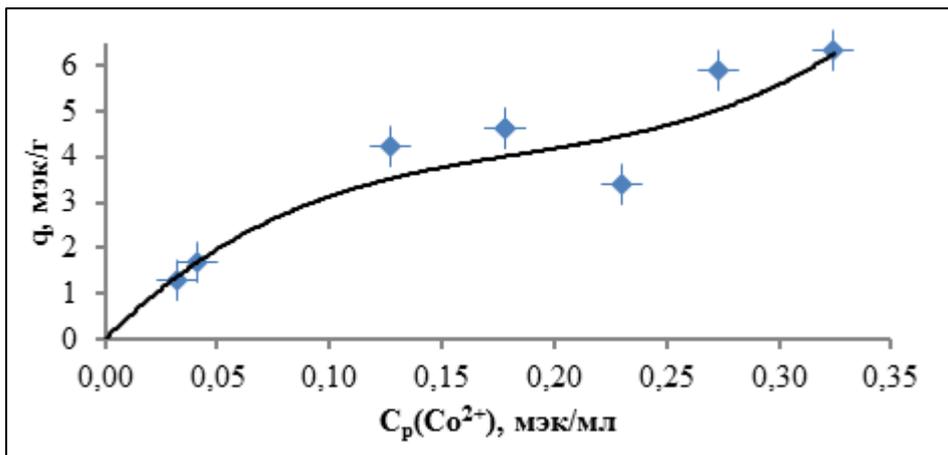


Рисунок 3.8 - Изотерма сорбции ионов кобальта гидрогелем МГ-КП.

Таким образом, несмотря на близость свойств и

структур изученных ионов, механизмы их сорбции гидрогелем МГ-КП существенно отличаются. Если для ионов цинка и кобальта адсорбция полисахаридами осуществляется точечным механизмом, то для ионов кальция при достижении определённой концентрации во внешнем растворе наиболее вероятным является кооперативный процесс.

Изотермы сорбции ионов меди и свинца пектиновыми полисахаридами. До сих пор основное внимание уделяли выявлению природы сорбатов (ионов металлов) на закономерности реакции ионного обмена с участием пектиновых полисахаридов. В то же время для получения металлополимерных комплексов с

определёнными физико-химическими и структурными параметрами необходимы знания исходных характеристик пектиновых полисахаридов, природа которых в свою очередь определяется соответствующими источниками сырья и технологиями получения адсорбентов (см. таблицу 3.3). В качестве примера выявления природы пектиновых полисахаридов в реакции ионного обмена ниже приводятся результаты исследования сорбции различными пектиновыми полисахаридами ионов меди и свинца. Соответствующие данные графически приведены на рисунках 3.9 и 3.10. Как видно из рисунков 3.9 и 3.10, результаты сорбции для обоих указанных ионов металлов имеют сходства, но в зависимости от вида пектинового полисахарида имеют ярко выраженные отличия. Как видно, пектиновые вещества корзинок подсолнечника (ПВ-КП) сорбируют ионы меди (Cu^{2+}) и свинца (Pb^{2+}) почти на порядок больше по сравнению с пектиновыми веществами персика (ПВ-ПР). Отмечается, что максимальные сорбционные ёмкости гидрогелей выше, чем у пектиновых веществ при однозначных параметрах процесса. При этом максимальную сорбционную ёмкость быстрее достигают гидрогели, по сравнению с пектиновыми веществами [166,167]. Хотя изотермы сорбции ионов меди (рисунок 3.9) и ионов свинца (рисунок 3.10) имеют сходный характер, ионы свинца в пектиновых полисахаридах проявляют более сильную сорбционную активность по сравнению с ионами меди, что также отражается на сорбционных свойствах синтезированных полимеров с указанными ионами металлов. Как видно из рисунков 3.9 и 3.10, виды пектиновых полисахаридов из различного растительного сырья практически не оказывают влияния на изменение их сорбционной способности сорбировать ионы меди и свинца. Отмечается, что их максимальные ёмкости ($q_m(\text{Cu}^{2+})$ и $q_m(\text{Pb}^{2+})$) зависят от суммарных концентраций свободных и кальций-связанных галактуроновых кислот ($\text{C}(\text{свГК}+\text{CaГК})$) и свободных ГК, так как некоторое количество функциональных карбоксильных групп уже вступило во взаимодействие в исходном полимере с ионами кальция.

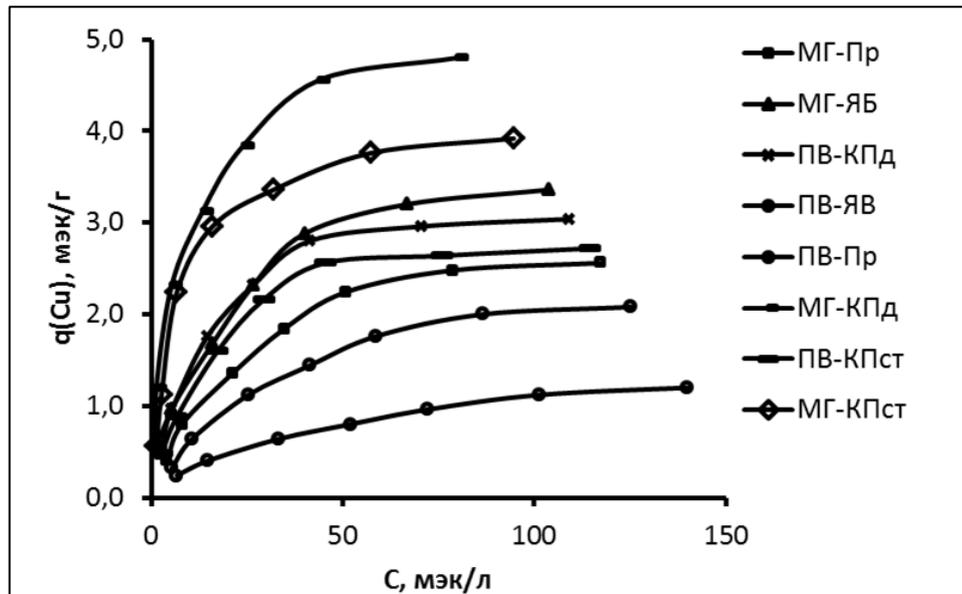


Рисунок 3.9 - Сорбция ионов меди пектиновыми полисахаридами, полученными из различных источников растительного сырья.

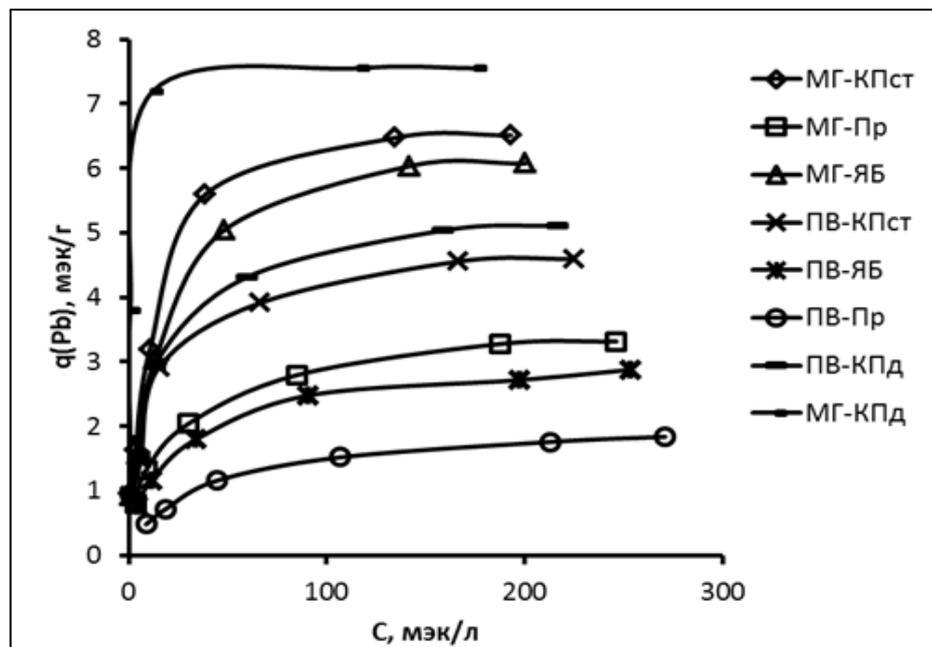


Рисунок 3.10 - Сорбция ионов свинца пектиновыми полисахаридами, полученными из различных источников растительного сырья.

В данной серии опытов для полученных экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты корреляции (R), однако они являются недостаточно высокими, их значения вычислены последующими выражениями:

$$\text{для ионов меди: } q_m(\text{Cu}^{2+}) = 1.1738 \cdot C(\text{свГК}) + 0.8660; R^2 = 0.8335;$$

$$\text{для ионов свинца: } (q_m(\text{Pb}^{2+}) = 1.9199 \cdot C(\text{свГК}) + 1.3069; R^2 = 0.7105,$$

и не достаточно хорошо укладываются на прямую линию. Несмотря на относительно низкой корреляционной зависимости данная закономерность позволяет раскрыть механизмы протекания процессов сорбции ионов металлов пектиновыми полисахаридами.

Данные исследования позволили выявить следующие тенденции в изученных процессах сорбции ионов металлов пектиновыми полисахаридами. Во-первых, показано, что в процессе сорбции основную роль выполняют не источники пектиновых полисахаридов и методы их получения, а концентрация в них функциональных карбоксильных групп.

Во-вторых, установленные закономерности взаимосвязи величин максимальных ёмкостей (q_m) для ионов меди являются более важными для процессов $C(\text{свГК}+\text{СаГК})$, а для $C(\text{свГК})$ – второстепенными. То есть, можно утверждать, что в растворе полисахарида протекают обменные реакции не только между ионами меди и свинца с ионами водорода карбоксильных групп, имеющимися в составе сорбента, а также между ионами кальция первоначально имеющегося в пектиновом полисахариде, таким образом, емкость адсорбентов как бы увеличивается. Также необходимо подчеркнуть [166], что при увеличении в исходных пектиновых веществах концентрации ионов кальция значения максимальной сорбции ионов свинца ($q_m(\text{ПВ}-\text{Pb}^{2+})$) также увеличиваются в зависимости от величин $C(\text{свГК})$, то есть два этих основных показателя сорбционного процесса находятся в прямой зависимости, что графически представлено на рисунке 3.11. Данная зависимость характеризуется тем, что в результате обменной реакции ионы меди и свинца занимают места, которые предварительно были заняты ионами кальция, заменяют их, тем самым увеличивая число центров сорбции в полисахаридах.

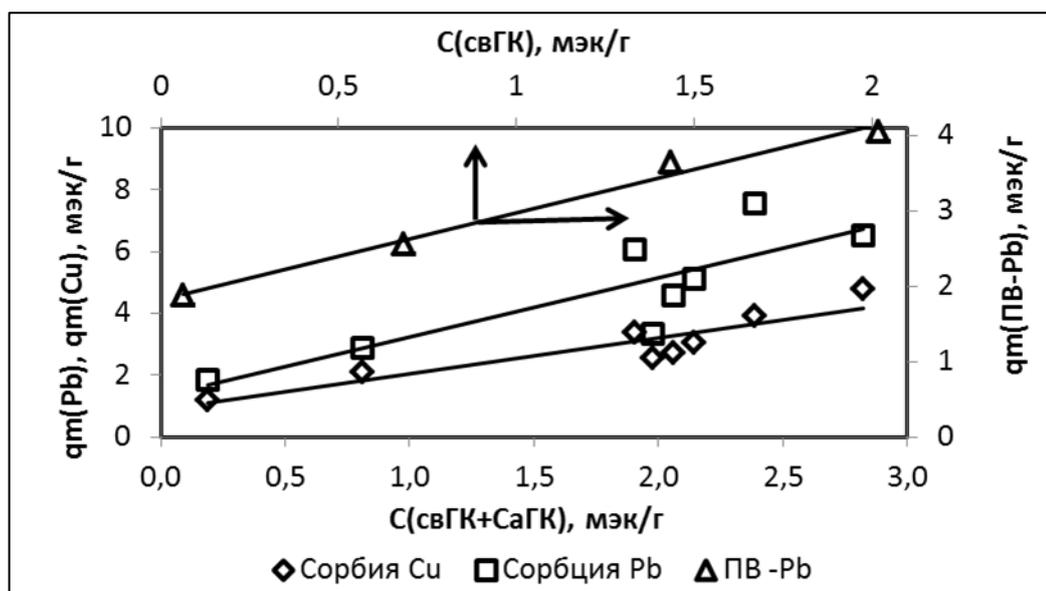


Рисунок 3.11 - Зависимость величин максимальной сорбции ионов меди ($q_m(\text{Cu}^{2+})$) и свинца ($q_m(\text{Pb}^{2+})$) от величин $C(\text{свГК+СаГК})$ в исходных пектиновых полисахаридах (МГ и ПВ) и максимальной сорбции ионов свинца ($q_m(\text{ПВ-Pb}^{2+})$) от концентрации свободных ГК ($C(\text{свГК})$) в исходных ПВ.

Таким образом, сравнительное изучение сорбционной активности пектиновых полисахаридов в зависимости от источников растительного сырья и природы двухвалентных металлов позволяет заключить, что количество мест для размещения ионов металлов зависит в основном от содержания в пектиновых полисахаридах функциональных карбоксильных групп, независимо от природы металлов, источников пектинсодержащих веществ и методов проведения сорбции и гидролиз-экстракции.

3.3. Математические выражения изотерм адсорбции

Рассмотрение изотерм адсорбции ионов двухвалентных металлов пектиновыми полисахаридами, которые представлены в предыдущем параграфе, прежде всего, свидетельствует о том, что процесс сорбции существенно зависит от концентрации раствора. В области малых концентраций ионов металла во внешнем растворе соответствующие сорбенты ведут себя, как микропористое вещество с относительно малой долей внешней поверхности. При этом изотерма сорбции ионов стремится к насыщению. С ростом концентрации металла процесс адсорбции превращается в полимолекулярную адсорбцию, характерную для макропори-

стых адсорбентов. Исходя из этого, для обработки результатов в основном использовали результаты, полученные при малых концентрациях ионов металлов в растворе. При обсуждении результатов экспериментов рассмотрим влияние природы ионов металлов на сорбционную способность пектиновых полисахаридов, взяв в качестве адсорбента МГ-КП, проведя процесс адсорбции в статических условиях. В последующем рассмотрим зависимости влияния различных полисахаридов пектина на их сорбционные способности, взяв в качестве адсорбата ионы меди и свинца.

То, что в пектиновых полисахаридах карбоксильные группы остатков ГК являются адсорбционными центрами, непосредственно подтверждается описанием полученных в результате эксперимента данных по сорбции пектиновыми полисахаридами металлоионов согласно линейной формы уравнения Ленгмюра (рисунки 3.12-3.15).

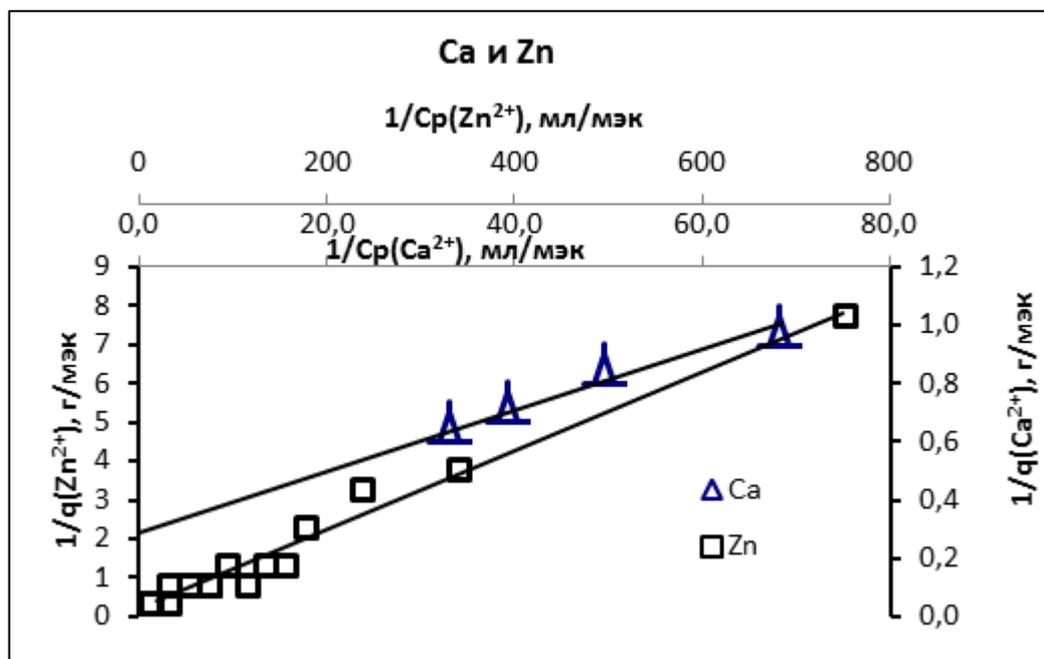


Рисунок 3.12 - Изотерма сорбции ионов кальция и цинка гидрогелем МГ-КП в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

На рисунках 3.12-3.15 для наглядности графически приводятся зависимости экспериментально полученных значений $1/q(\text{Me}^{2+})$ от $1/C_p(\text{Me}^{2+})$, а рассчитанные величины параметров уравнения Ленгмюра (максимальная ёмкость пектинового полисахарида (q_m) и кажущаяся константа равновесия процесса адсорбции

($K(Me)$), которая вычислена согласно выражению $1/q=1/q_m+1/(q_m \cdot K) \cdot 1/C$, где q – величины сорбции при равновесных концентрациях (C_p) ионов металлов приводятся в таблице 3.6.

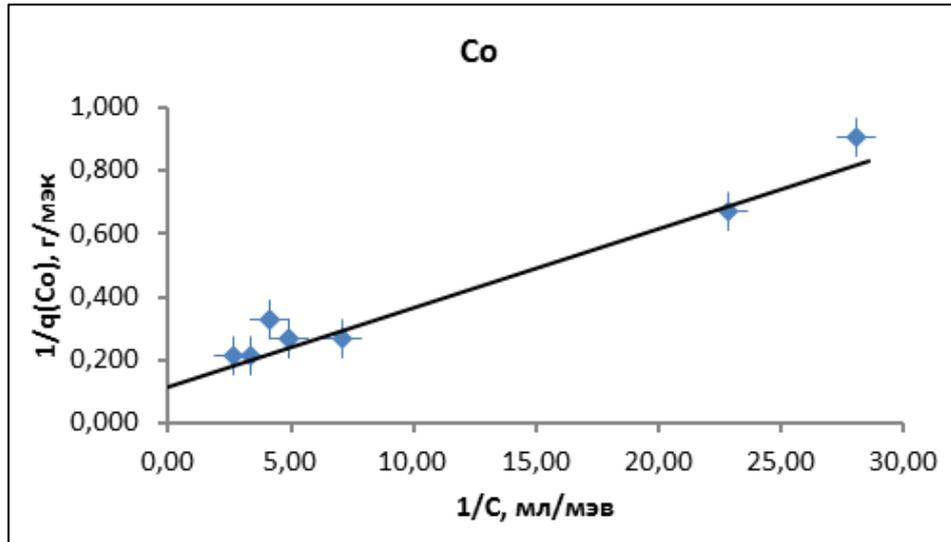


Рисунок 3.13 - Изотерма сорбции ионов кобальта гидрогелем МГ-КП в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

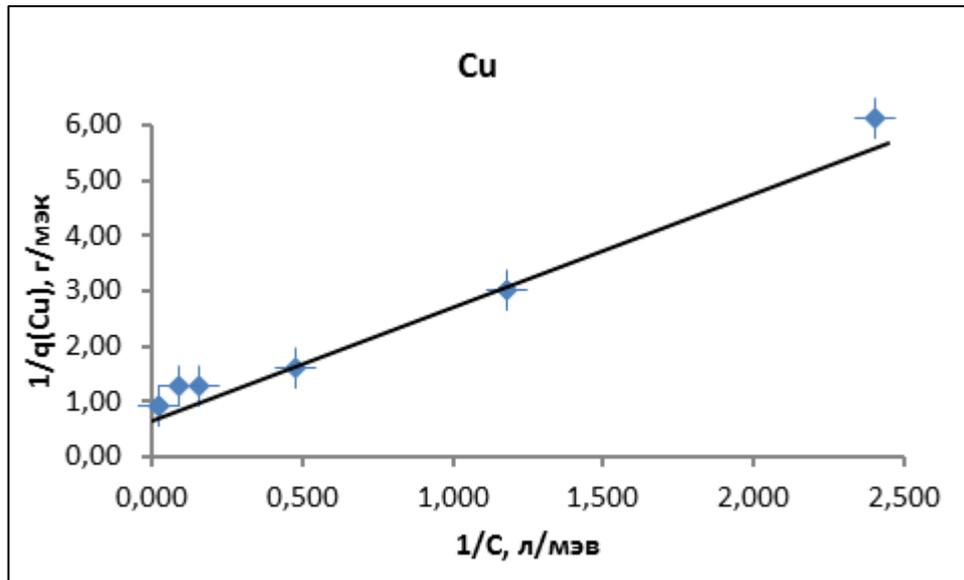


Рисунок 3.14 - Изотерма сорбции ионов меди гидрогелем МГ-КП в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

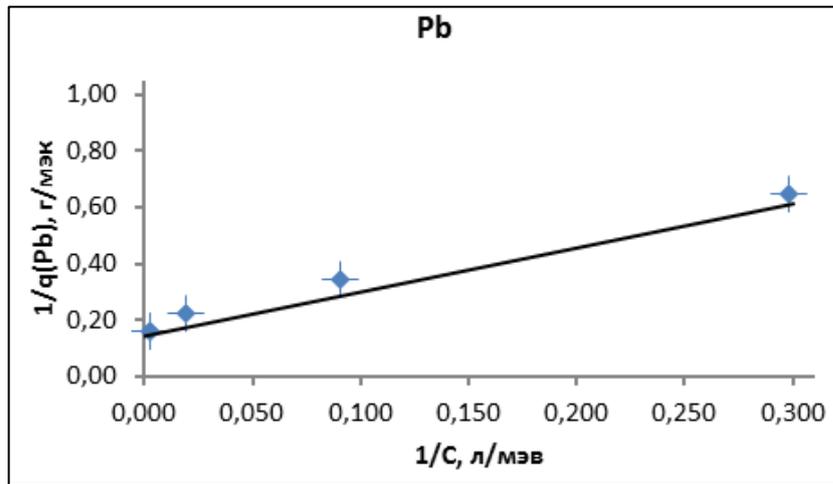


Рисунок 3.15 - Изотерма сорбции ионов свинца гидрогелем МГ-КП в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

Изотермы сорбции ионов цинка, кальция, кобальта, меди и свинца пектиновыми полисахаридами, приведённые графически на рисунках 3.12-3.15, подчиняются линейной форме уравнения Ленгмюра (таблица 3.6) при коэффициенте корреляции для всех пяти ионов рассмотренных металлов. Показано, что величины максимальных ёмкостей гидрогеля МГ-КП, вычисленные по содержанию функциональных карбоксильных групп в остатках ГК, являются близкими для ионов цинка и кальция, выше для свинца и кобальта и ниже для ионов меди.

Таблица 3.6 - Влияние природы ионов на значение параметров уравнения Ленгмюра при сорбции гидрогелем МГ-КМ

Шифр	Уравнение корреляции	R^2	$1/q_m$	$1/(q_m \cdot K)$
Zn	$1/q = 0.010 \cdot (1/C(\text{Zn}^{2+})) + 0.2200$	0.9800	0.220	0.0100
Ca	$1/q = 0.010 \cdot (1/C(\text{Ca}^{2+})) + 0.2890$	0.9900	0.289	0.0100
Co	$1/q = 0.025 \cdot (1/C(\text{Co}^{2+})) + 0.1160$	0.9530	0.116	0.0250
Cu	$1/q = 0.0149 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 0.2080$	0.9705	0.208	0.0149
Pb	$1/q = 0.000574 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.224$	0.9002	0.224	0.00057

Как видно из таблицы 3.6, максимальные ёмкости (q_m) гидрогеля МГ-КП по отношению к ионам кальция и цинка близки между собой, которые в свою очередь близки к данным расчёта потенциальных мест связывания ионов этим полимером (см. таблицу 3.3). При этом является близким и сродство этих ионов по от-

ношению к гидрогелю, что следует от величин соответствующих кажущихся констант ионного обмена (K). Особо высокие величины сродства по отношению к гидрогелю МГ-КП среди изученных сорбатов оказывают ионы меди и свинца, а ионы кобальта наименьшее. В то же время гидрогель МГ-КП по отношению к ионам кобальта проявляет максимальную ёмкость при минимальном сродстве.

Исследованы сорбционные способности различных видов пектиновых полисахаридов по сорбции ионов металлов, в частности, свинца и меди (см. рисунки 3.9 и 3.10), а взаимосвязь величин сорбции ионов металлов с пектиновыми полисахаридами в координатах уравнения Ленгмюра приводится на рисунке 3.16. По этим данным, используя выше представленные процедуры расчёта, определены величины максимальных ёмкостей ($q_m(\text{Cu}^{2+})$ и $q_m(\text{Pb}^{2+})$), а также кажущихся констант адсорбционного равновесия ($K(\text{Me})$) (таблицы 3.7 и 3.8).

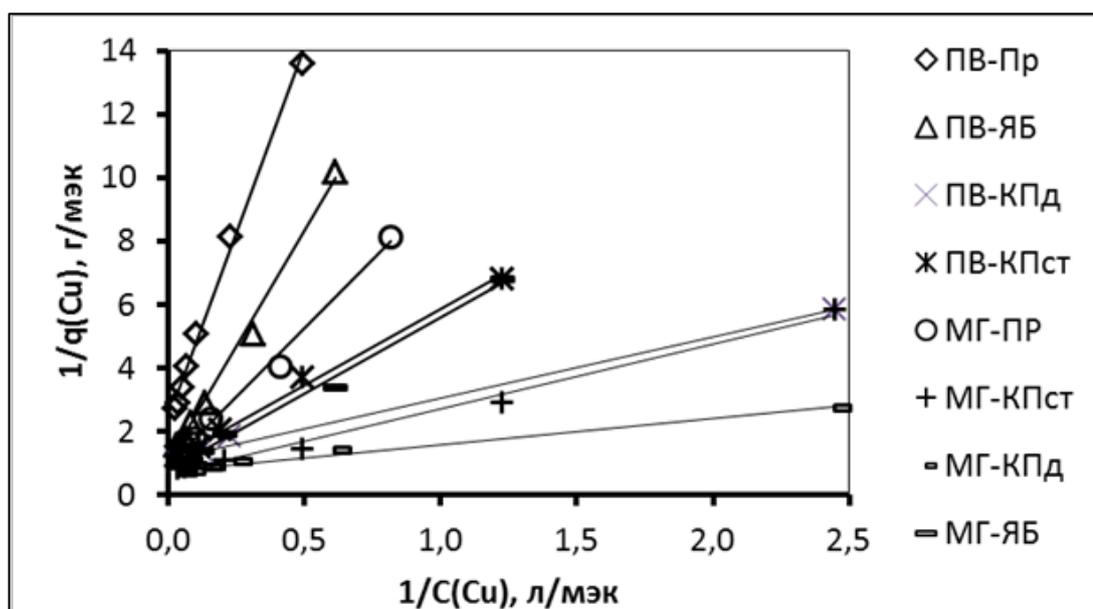


Рисунок 3.16 - Взаимосвязь величины $1/q(\text{Cu})$ и $1/C(\text{Cu})$ при сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами, полученными из различных источников растительного сырья.

Как видно из таблиц 3.7 и 3.8, значения коэффициентов корреляции для всех изученных систем пектиновых полисахаридов с ионами меди и свинца близки к единице, что дает основание рассчитывать основные параметры процесса сорбции изученных ионов пектиновыми полисахаридами.

Таблица 3.7 - Параметры корреляционных уравнений для сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами

Шифр	Уравнение корреляции	R ²	1/q _m	1/(q _m ·K)
ПВ-ПР	$1/q = 0.02329 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 2.470$	0.9928	2.47	0.02329
ПВ-ЯБ	$1/q = 0.01464 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 1.044$	0.9959	1.044	0.01464
ПВ-КПст	$1/q = 0.00478 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 1.066$	0.9947	1.066	0.00478
ПВ-КПд	$1/q = 0.00193 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 1.122$	0.9926	1.122	0.00193
МГ-ПРст	$1/q = 0.00869 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 0.913$	0.9943	0.913	0.00869
МГ-ЯП	$1/q = 0.00480 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 0.786$	0.9941	0.786	0.00480
МГ-КПст	$1/q = 0.0150 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 0.2083$	0.9743	0.2083	0.01500
МГ-КПд	$1/q = 0.00082 \cdot (1/C(\text{Cu}^{2+})) + 0.748$	0.9819	0.748	0.00082

Таблица 3.8 - Параметры корреляционных уравнений для сорбции ионов свинца пектиновыми полисахаридами

Шифр	Уравнение корреляции	R ²	1/q _m	1/(q _m ·K)
ПВ-ПР	$1/q = 0.013886 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.534$	0.9902	0.534	0.01389
ПВ-ЯБ	$1/q = 0.003894 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.391$	0.9624	0.391	0.00389
ПВ-КПст	$1/q = 0.001143 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.275$	0.9093	0.275	0.00114
ПВ-КПд	$1/q = 0.001182 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.247$	0.9285	0.247	0.00118
МГ-ПРст	$1/q = 0.003167 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.329$	0.9836	0.329	0.00317
МГ-ЯП	$1/q = 0.001233 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.211$	0.9446	0.211	0.00123
МГ-КПст	$1/q = 0.000574 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.224$	0.9002	0.224	0.00057
МГ-КПд	$1/q = 0.000617 \cdot (1/C(\text{Pb}^{2+})) + 0.115$	0.9982	0.115	0.00062

При сравнении вычисленных значений ($q_m(\text{Cu}^{2+})$ и $q_m(\text{Pb}^{2+})$) с величинами С(свГК) исходных пектиновых полисахаридов (см. таблицу 3.3) можно заключить, что значения максимальной ёмкости ($q_m(\text{Cu}^{2+})$) в молекуле пектина выше, чем соответствующие значения $q_m(\text{Pb}^{2+})$, то есть, по-видимому, карбоксильные группы пектинов связываются с ионами металлов в одностороннем порядке.

В целом ПВ характеризуются близкими величинами максимальных ёмкостей, ввиду возможного образования мостиковых связей и перестройки конфор-

мации макромолекул в растворе. Для микрогелей преобразование пространственных структур макромолекул или целых наночастиц гидрогеля является затруднительным, то есть увеличивается вероятность одностороннего образования связей между карбоксильными группами МГ и ионами двухвалентных металлов, что является основной причиной относительно высокой ёмкости сетчатых полимеров по сравнению с линейными пектиновыми полисахаридами.

Таким образом, на основании исследования сорбционных процессов, протекающих между пектиновыми полисахаридами и ионами двухвалентных металлов, можно констатировать, что характер протекания указанных реакций является достаточно сложным, и конечное состояние системы (ёмкость и смещение равновесия) определяется не только природой металла и полимера, но и структурой и водопоглощающей способностью пектиновых полисахаридов.

3.4. Энергетические составляющие ионного обмена

Проблема взаимодействия синтетических и природных катионитов с низкомолекулярными комплексообразующими ионами металлов представляет большой научный и практический интерес, поскольку полиметаллокомплексы, помимо вышеперечисленных практических важных свойств, проявляют ещё ряд уникальных биологически активных свойств. В частности, металлокомплексы пектиновых веществ проявляют ростостимулирующие действия растительных материалов, способствуют коррекции микроэлементных нарушений организма, являются основой для получения каталитических наноструктурных надмолекулярных соединений.

Поэтому оценка изменения свободной энергии сорбции ионов двухвалентных металлов, выявление дополнительных параметров (рН, гидратационные процессы), влияющих на регулирование ёмкости адсорбентов и сродство компонентов, представляет, как теоретический, так и практический интерес.

В рамках исследования нами для систем пектиновый полисахарид - ионы металлов были вычислены максимальные величины ёмкостей адсорбентов (q_m) и кажущиеся константы комплексообразования (K) (см. таблицы 3.6-3.8) [168,169], на основании соответствующих величин которых рассчитали изменение свобод-

ной энергии процесса гипотетического ионного обмена ($dG = -RT \ln K$). Соответствующие результаты расчёта приводятся в таблицах 3.9-3.11. Как видно из таблицы 3.9, сорбционные ёмкости гидрогеля МГ-КП по отношению к ионам кальция, цинка и меди в пределах ошибки опыта (15%) близки между собой и почти в два раза превышают ёмкости пектинового полисахарида, рассчитанные по содержанию карбоксильных групп остатков галактуроновой кислоты (см. таблицу 3.3). Изменение изобарного потенциала (dG) процесса гипотетического ионного обмена, как в случае расчета на 1 грамм сухого гидрогеля (dG_m), так и на потенциальные места связывания ионов (dG_n) является отрицательным, причём наибольшее снижение величины dG имеет место в случае сорбции ионов свинца гидрогелем МГ-КП, что свидетельствует о высокой избирательности сорбента по отношению к этому иону.

Таблица 3.9 - Изменение свободной энергии системы при гипотетическом ионном обмене в системе гидрогель МГ-КП - ионы двухвалентных металлов

Шифр	q_m , мЭК/г	K, мл/мЭК	T, К	dG , Кдж/экв	$C((св+Ca)ГК)$, мЭК/г	dG , Кдж/кг
Zn	4.55	22.00	293	-7.5	2.82	-21.24
Ca	3.46	28.90	293	-8.2	2.82	-23.12
Co	8.62	4.64	293	-3.7	2.82	-10.54
Cu	4.80	13.89	293	-6.4	2.82	-18.08
Pb	4.46	390.2	293	-14.5	2.82	-41.00

При этом, несмотря на высокую ёмкость гидрогеля МГ-КП по отношению к ионам кобальта, адсорбент показывает низкую избирательность. Влияние различных типов пектиновых полисахаридов на их сорбционные способности в системе пектиновые полисахариды – ионы свинца и меди иллюстрировано данными таблиц 3.10 и 3.11. Для оценки ошибки опыта предварительно в четырёх параллельных экспериментах были проведены сорбции ионов меди, используя гидрогели МГ-КП, как в сухом, так и в набухшем состоянии, а расчёты величин dG_n проводили на эквивалент потенциальных мест связывания ионов. В результате

была получена величина $dG_n = -17,9 \pm 2,8$ Кдж/мэк, что составляет около 15%. Среди изученных сорбентов наибольшее сродство к ионам меди оказывают сорбенты МГ-КП и ПВ-КП, полученные, как статическим, так и динамическим способом, причём в последнем случае изменение величины dG больше, чем в первом (таблица 3.10). Максимальные ёмкости изученных сорбентов в целом близки к рассчитанным параметрам q_m . Аналогичные данные были получены при сорбции пектиновыми полисахаридами ионов свинца. Из таблицы 3.11 следует, что экспериментально полученные данные по максимальной ёмкости (q_m) для всех изученных сорбентов значительно превышают значения q_m , рассчитанные по потенциальным местам связывания полисахаридами ионов металлов.

Таблица 3.10 - Изменение свободной энергии системы при гипотетическом ионном обмене в системе пектиновые полисахариды - ионы меди

Шифр	q_m , мэк/г	K , мл/мэк	T , К	$dG(Cu^{2+})$, Кдж/экв	$C((св+Ca)$ ГК), мэк/г	$dG(Cu^{2+})$, Кдж/кг
ПВ-ПР	0,405	106,1	293	-11,36	0,189	-2,15
ПВ-ЯБ	0,958	71,3	293	-10,39	0,808	-8,40
ПВ-КПст	0,938	223,0	293	-13,17	2,06	-27,14
ПВ-КПд	0,891	581,3	293	-15,51	2,143	-33,23
МГ-ПРст	1,095	105,1	293	-11,34	1,975	-22,39
МГ-ЯП	1,272	163,8	293	-12,42	1,906	-23,67
МГ-КПст	4,801	13,9	293	-6,41	2,821	-18,08
МГ-КПд	1,337	912,2	293	-16,60	2,384	-39,58

Закономерности изменения изобарного потенциала (dG) близки к данным, полученным при сорбции ионов меди. При этом наибольшую сорбционную способность, как по данным q_m , так и по значениям dG проявляют образцы пектиновых полисахаридов, выделенные из корзинки подсолнечника. Следует отметить, что, судя по основным предпосылкам, заложенным при выводе уравнения Ленгмюра о наличии определённого количества мест связывания в адсорбентах и независимости связанных сорбатов друг от друга, следовало бы ожидать, что каждому эквиваленту связанных ионов должно было бы соответствовать одинаковое изменение величины dG , независимо от общего числа потенциальных сорбционных центров.

Таблица 3.11 - Изменение свободной энергии системы при гипотетическом ионном обмене в системе пектиновые полисахариды - ионы свинца

Шифр	q_m , мэк/г	K, мл/мэк	T, К	$dG(Pb^{2+})$, Кдж/экв	$C((св+Ca)$ ГК), мэк/г	$d\delta G(Pb^{2+})$, Кдж/кг
ПВ-ПР	1,873	38,5	293	-8,89	0,189	-1,68
ПВ-ЯБ	2,558	100,4	293	-11,23	0,808	-9,07
ПВ-КПст	3,636	240,6	293	-13,36	2,06	-27,52
ПВ-КПд	4,049	209,0	293	-13,01	2,143	-27,89
МГ-ПРст	3,040	103,9	293	-11,31	1,975	-22,34
МГ-ЯП	4,739	171,1	293	-12,53	1,906	-23,88
МГ-КПст	4,464	390,2	293	-14,54	2,821	-41,00
МГ-КПд	8,696	186,4	293	-12,74	2,384	-30,36

Однако, как видно из рисунка 3.17, высказанное предположение на основании результатов, полученных в данной работе, не совсем выполняется и, более того, существенно увеличиваются отрицательные значения величины dG в зависимости от плотности зарядов макромолекул полисахарида. Другими словами, чем больше сорбционных центров в пектиновых полисахаридах, тем больше процесс сдвигается в сторону образования комплекса. На примере ионов меди и свинца на рисунке 3.17 видно, что имеется чёткая корреляция между изменением свободной энергии системы и потенциальными центрами адсорбции, которые описываются

корреляционными уравнениями:

$$dG(Cu) = -2,641 \cdot C((Cв+Ca)ГК) \text{ и}$$

$$dG(Pb) = -8,299 \cdot C((Cв+Ca)ГК),$$

при коэффициентах корреляции, равных, соответственно, $R^2=0,960$ и $R^2=0,989$.

Полученная закономерность является, по-видимому, следствием изменения механизма сорбции, а именно переходом от независимой сорбции к кооперативной по мере возрастания плотности заряда адсорбента.

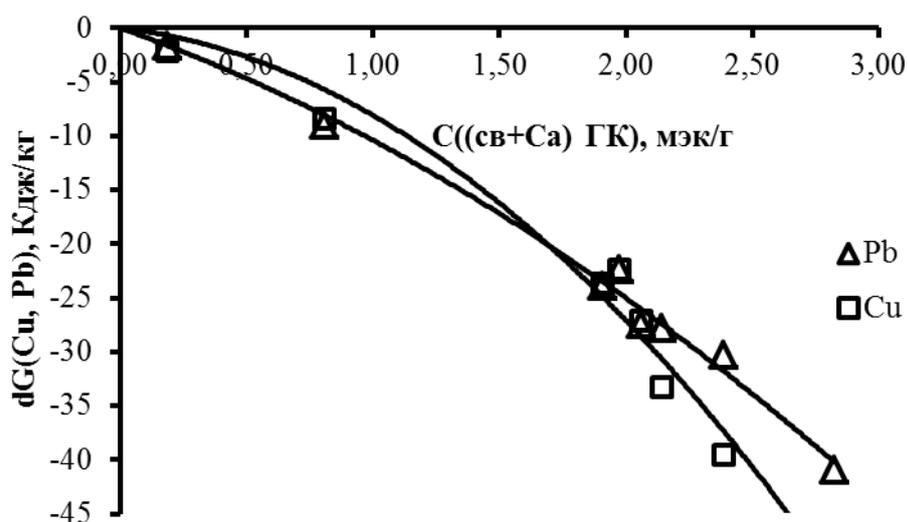


Рисунок 3.17 - Зависимость изменения свободной энергии на единицу сорбционного центра от количества потенциальных мест связывания ионов в пектиновых полисахаридах.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных по оценке центров связывания ионов металлов пектиновыми полисахаридами, изучение закономерностей ионного обмена процесса сорбции и количественные данные по кажущимся константам равновесия и изменению свободной энергии свидетельствуют о возможности управления сорбционными процессами в системе.

Путём подбора растительных источников удаётся регулировать максимальные ёмкости разработанных сорбентов и в широких пределах изменять сродство ионов двухвалентных металлов к пектиновым полисахаридам. Оценка термодинамических параметров сорбции изученных объектов даёт основание считать, что существенный вклад в процесс комплексообразования вносит гипотетический ионный обмен в изученных системах.

3.5. Некоторые аспекты применения пектиновых адсорбентов

Огромное внимание исследователей к пектиновому полисахариду вызвано уникальностью свойств этого природного высокомолекулярного соединения, способностью к набуханию и растворимостью в водных средах, что является важным с точки зрения водоудерживающей способности почв при прорастании саженцев в условиях жаркого климата и комплексообразования с участием молекул различной массы с образованием гелей с регулируемой вязкостью. Взаимодействие пектиновых полисахаридов с ионами металлов представляет интерес в связи с полу-

чением наноструктурных надмолекулярных систем металлокомплексов, обладающих потенциальными противоанемической и антивирусной активностями, а также, как средств, проявляющих способности ростостимулирующего действия семян различных сельскохозяйственных культур.

Одной из перспективных областей применения пектиновых полисахаридов являются компоненты пищи, не перевариваемые пищеварительными ферментами организма человека, так называемые пищевые волокна. Нами проведены испытания сорбционных свойств пищевых волокон на основе ПВ-КП, выделенного из растительного сырья по вышеизложенной методике по отношению к ионам тяжёлых металлов. Для сравнения были использованы пищевые волокна на основе пектинов из свекловичного жома, и выпускаемые промышленностью пищевые волокна под товарным знаком «Bio-fi» PRO (таблица 3.12).

Таблица 3.12 - Сравнительная сорбционная способность пектинов из различных источников растительного сырья

Название, продукта	Содержание пектина, %	Сорбционная способность, мэк/г по Cu^{2+}	Сорбционная способность, мэк/г по Co^{2+}
«Bio-fi» PRO SV-50	22	1.02	1.24
«Bio-fi»PRO WR-200	19	1.18	1.76
«Bio-fi» PRO WR-800	22	0.86	0.98
Пектин КП	90	3.48	2.75
Пектин свекловичный	70	1.99	1.65

Результаты испытаний показали, что среди изученных образцов наиболее ярко выраженными сорбционными способностями по отношению к ионам меди и кобальту обладают ПВ-КП, ёмкости которых по обоим элементам в 1,7 раз превышают ёмкости свекловичного пектина и в 2-4 раза ёмкости разновидностей сорбентов «Bio-fi» PRO, что даёт основание рекомендовать пектины КП в качестве пищевых волокон.

Полученные результаты приводятся в «Акте испытаний сорбционных свойств пищевых волокон по отношению к ионам тяжёлых металлов (на примере ионов меди и кобальта)».

В условиях *in vitro* также были изучены способности пектиновых полисахаридов сорбировать ионы свинца. По результатам исследований были сделаны заключения, что способности пектиновых полисахаридов, полученных из различного растительного сырья, по сорбции ионов свинца способствуют дозозависимому уменьшению количества депонированного свинца в бедренных костях, печени, почках и сердце экспериментальных животных. Соответствующие результаты отражены в «Акте испытания металлсвязывающей способности пектиновых полисахаридов», представленном в приложении к диссертации.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбционная способность пектиновых полисахаридов линейной и сетчатой структуры, полученных в условиях статического и динамического режимов кислотной гидролиз-экстракции, позволяющей формировать высокой степени сорбционной центры в адсорбентах по отношению к ионам двухвалентных металлов с получением металлокомплексов, обладающих практическими важными свойствами.
2. На основании данных потенциометрического и кондуктометрического титрования пектиновых полисахаридов, полученных из различных растительных источников, оценено потенциальное количество сорбционных центров и возможности их регулирования в зависимости от pH среды. Установлено максимальное значение потенциальной ёмкости пектиновых полисахаридов по отношению к ионам двухвалентных металлов в области pH, близкой к pK соответствующего адсорбента.
3. По данным химического анализа содержания ионов кальция, цинка, меди, кобальта и свинца во внешнем адсорбционном растворе и величинам адсорбции построены изотермы сорбции для восьми видов пектиновых полисахаридов и пяти видов ионов металлов. Установлена схожесть изотерм сорбции ионов кальция и цинка, а изотермы сорбции меди и свинца существенно зависят от источника пектиновых полисахаридов. Показано, что для пектиновых полисахаридов их сорбционная активность к ионам свинца выше по сравнению с сорбционной активностью по отношению к ионам меди, то есть природа ионов металлов оказывает влияние на сорбционные ёмкости соответствующих пектиновых полисахаридов.
4. Установлена применимость линейной формы уравнения Ленгмюра для описания процесса сорбции в широкой области концентрации внешнего раствора, что дало возможность оценить величины максимальной ёмкости (q_m), кажущейся константы (K) адсорбционного равновесия и изменения свободной энергии (dG) процесса гипотетического ионного обмена. Впервые обнаружен экспериментальный факт существенного увеличения отри-

цательного значения величины dG с ростом плотности зарядов в пектиновых макромолекулах, что связано, по-видимому, с кооперативностью процесса.

5. Впервые обнаружен экспериментальный факт существенной роли содержания остатков галактуроновой кислоты на свойства пектиновых полисахаридов по сорбции ионов свинца и меди, вне зависимости от природы пектинового полисахарида, данный факт основан на взаимосвязи максимальных ёмкостей меди и свинца - ($q_m(\text{Cu}^{2+})$ и $q_m(\text{Pb}^{2+})$), а также суммарных концентраций кальций-связанных и свободных концентраций остатков галактуроновой кислоты в исходных полимерах ($C(\text{свГК}+\text{СаГК})$). Это является следствием наличия обменной реакции не только между ионами водорода сорбента, но и находящихся в них ионов кальция и ионов сорбата.
6. Полученные экспериментальные результаты по исследованию закономерностей сорбции пектиновыми полисахаридами ионов двухвалентных металлов, количественные данные по кажущимся константам равновесия и изменения изобарного потенциала свидетельствуют о существенной роли гипотетического ионного обмена в процессе комплексообразования компонентов.
7. Основные объекты исследования - пектиновые полисахариды сетчатой и линейной структуры предложены в качестве высокоэффективных сорбентов для удаления тяжёлых металлов из организма и в качестве пищевых волокон.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия/ Ю.А. Овчинников.- М.: Просвещение, 1987. -815с.
2. Романовский, И.В. Краткий теоретический курс биоорганической химии: Учебно-методическое пособие / И.В. Романовский, О.Н. Ринейская, В.В. Пинчук. -Минск: БГМУ, 2010. -166 с.
3. Essentials of glycobiology / A.Varki, R. Cummings, J. Esko [et al.] // Cold Spring Harbor Laboratory Press; 2nd edition, 2008. - ISBN 0-87969-770-9.
4. Essentials of glycobiology / A. Varki, R. Cummings, J. Esko [et al.] // Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1999. -ISBN 0-87969-560-9.
5. Jones, P.J. Are functional foods redefining nutritional requirements / P. J. Jones, K.A. Varady // Appl. Physiol. Nutr. Metab.-2008. -Vol. 33. -№1. -P.118-123.
6. Степаненко, Б.Н. Химия и биохимия углеводов. (Полисахаридов) / Б.Н. Степаненко. -М.: Высшая школа, 1975. -256с.
7. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров/ А.А. Тагер. -М.: Химия, 1978. -544с.
8. Каргин, В.А. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. - М.: Советская энциклопедия, 1972. –Т.1. -1224с.
9. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. -М.: Советская энциклопедия, 1974. –Т.2. -1032с.
10. Донченко, Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов: Учебное пособие / Л.В. Донченко. -М.: ДеЛи, 2000. - 255 с.
11. Хотимченко, Ю.С. Применение энтеросорбентов в медицине / Ю.С. Хотимченко, А.В. Кропотов // Медико-фармацевтический вестник Приморья. -1998. -№4. -С.99-107.
12. Михеева, Л.А. Выделение пектина из растительного сырья и изучение его некоторых химических свойств / Л.А. Михеева, А.В. Тры // Вестник Воронежского государственного университета (ВГУ). Серия: Химия, биология, фармация. -2013. -№2. -С.53-56.
13. Аверьянова, Е.В. Пектин: методы выделения и свойства: Методические рекомендации к выполнению лабораторных работ для студентов направ-

- лений подготовки «Биотехнология», «Продукты питания из растительного сырья», магистрантов направления подготовки «Продукты питания из растительного сырья» / Е.В. Аверьянова, М.Н. Школьников. -Бийск: Изд-во Алтайского государственного технического университета, 2015. -42 с.
14. Оводов, Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность / Ю.С. Оводов // Биоорганическая химия. -1998. -Т.42. -№7. -С.483–501.
 15. Тулинов, А.Г. Эффективность пектиновых полисахаридов ряски малой и смолевки обыкновенной при возделывании картофеля / А.Г. Тулинов, Е.А. Михайлова // Земледелие. - 2016. - №2. -С.39-41.
 16. Коковкина, С.В. Влияние пектиновых полисахаридов на формирование урожайности и биоэнергетическую эффективность возделывания моркови столовой / С.В. Коковкина // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. -2016. -№5(54).
 17. Коковкина, С.В. Использование пектина борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*) при выращивании моркови столовой / Состояние и перспективы развития садоводства в Республике Коми. Интродукция ягодных и кормовых растений / С.В.Коковкина // Научно-практический семинар. -Сыктывкар: ООО «Центр оперативной полиграфии», 2014. -С.55-58.
 18. Голубев, В.Н. Пектин: химия, технология, применение / В.Н. Голубев, Н.В. Шелухина. -М.: АТН РФ, 1995. -388 с.
 19. Смятская, Ю.А. Пектины из нетрадиционного сырья. Получение, свойства, применение / Ю.А. Смятская, В.С. Попов, Н.А. Политаева. -Саратов: ИЦ «Наука», 2019. -135 с.
 20. Пектиновые вещества растений европейского Севера России / Ю.С. Оводов, В.В. Головченко, Е.А. Гюнтер, С.В. Попов. -Екатеринбург, 2009. -111 с.
 21. Оводов, Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах / Ю.С. Оводов // Биоорганическая химия. -2009. -Т.35. -№3. -С.293-310.

22. Новейшие сведения о пектиновых полисахаридах / Р.Г. Оводова, В.В. Головченко, С.В. Попов, Ю.С. Оводов // Известия Коми НЦ УрО РАН. – 2010. -№3. –С.37-45.
23. Колотий, Т.Б. Аналитические характеристики пектина из некоторых видов дикорастущих плодов и ягод предгорной зоны Адыгеи / Т.Б. Колотий, З.Н. Хатко // Новые технологии. -2012. -№3. –С.30-32.
24. Нехотина, И.В. Отравления / Анестезиология и реаниматология /И.В. Нехотина / Под ред. О.А. Долиной. -М.: Медицина, 2002. -С.508.
25. Аймухамедова, Г.Б. Свойства и применение пектиновых сорбентов / Г.Б. Аймухамедова, Д.Э. Алиева, Н.П. Шелухина. -Фрунзе, ИЛИМ, 1984. -131 с.
26. Тунакова, Ю.А. Исследование эффективности биополимерных сорбентов на основе пектина для выведения избыточного содержания металлов из организма / Ю.А. Тунакова, Е.С. Мухаметшина, Ю.А. Шмакова // Вестник Казанского политехнического университета. -2011. -Т.15. -№18. -С.234-236.
27. Сокол, Н.В. Исследование ПВ плодов дикорастущих культур / Н.В. Сокол, Н.С. Храмова, О.П. Гайдукова // Новые технологии. -2008. -№6. -С.27-30.
28. Walter, R. The Chemistry and Technology of Pectin.– 1-st Edition. Print Book & E-Book. PublishedDate: 2 December 2012.
29. Игнатьева, Г.Н. Способ повышения комплексообразующей способности пектина/ Г.Н. Игнатьева, Т.И. Овсяк // Хранение и переработка сельхозсырья. -2001. -№8. -С.27-31.
30. Решетников, В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм / В.И. Решетников// Химико-фармацевтический журнал. -2003. -Т.37. -№5. -С.28-32.
31. Шелухина, Н.П. Пектины и параметры их получения / Н.П. Шелухина, Р.Ш. Абаева, Г.Б. Аймухамедова. - Фрунзе, 1987. -108 с.
32. Серебро в медицине / Е.И. Блажитко [и др.]. - Новосибирск: Наука-Центр, 2004. -254с.

33. Силко, С.Н. Использование пектина с целью улучшения качества хлеба / С.Н. Силко, Н.В. Сокол, Л.В. Донченко // Успехи современного естествознания. –2005. -№5. -С.60.
34. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства/ В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. –М.: Наука, 1979. -248 с.
35. Сулейменов, И.Э. Полимерные гидрогели/ И.Э. Сулейменов, Е.А. Бектуров. -Алма-Ата:Гылым, 1998. -240 с.
36. Хохлов, А.Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерах / А.Р. Хохлов// Успехи физической науки. -1997. -Т.167. -№2. -С.113-128.
37. Будтова, Т.В. Сильнонабухающие полимерные гели: некоторые проблемы и перспективы/ Т.В. Будтова, И.Э. Сулейменов, С.Я. Френкель // Журнал прикладной химии. -1997. -Т.71. -Вып.4. -С.715-731.
38. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде / И.Э. Сулейменов, В.А. Козлов, Л.А. Бимендина, Е.А. Бектуров. –Алма-Ата: Гылым, 1999. -229 с.
39. Полимерные гидрогели в фармацевтике: физико-химические аспекты / И.Э. Сулейменов, Т.В. Будтова [и др.] / Под ред. Ф.Е. Панарина. -Алматы-Санкт-Петербург, 2004. -210 с.
40. Галаев, И.Ю. Умные полимеры в биотехнологии и медицине / И.Ю. Галаев // Успехи химии. -1995. -Т.64. -№5. -С.505-524.
41. Полимеры в фармации/ Под ред. А.И. Тенцовой и М.Т. Алюшина. - Москва: Медицина, 1985. -254 с.
42. Григорьянц, И.К. Химия за рубежом (полимерные системы для управляемого выделения веществ: конструкция, материалы, технология, применение) / И.К.Григорьянц, Г.А. Триханова. –М.: Знание, 1984. -64 с.
43. Лившиц, В.С. Принципы создания полимерных систем с саморегулируемым высвобождением лекарственных веществ/ В.С. Лившиц, Б.И. Курганов // Химико-фармацевтический журнал. –Москва. -1998. -№2. -С.150-154.

44. Bajpai, S.K. In vitro dissolution studies for vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogels / S.K. Bajpai, Dubey Seema // *Reactive & Functional Polymers*. –London. -2005. -V.62. -№1. -P.85-92.
45. Кирш, Ю.Э. Лекарственные композиции продлённого действия на полимерной основе: состав, строение и формы применения (Обзор) / Ю.Э. Кирш // *Химико-фармацевтический журнал*. –Москва. -1985. -Т.19. -№9. -С.1105-1111.
46. Wang, W.B.A. pH-, salt-and solvent-responsive carboxymethylcellulose-g-poly (sodium acrylate)/medical stone superabsorbent composite with enhanced swelling and responsive properties / W.B. Wang, J.X. Xu, A.Q. Wang // *Express Polym. Lett.* -2011. -V.5. -№5. -P.385-400.
47. *Smart Hydrogels* / M. Ebara, Y. Kotsuchibashi, K. Uto[et al.] // *Smart Biomaterials*. – Springer Japan. – 2014. – P. 9-65.
48. Rapid synthesis of superabsorbent smart-swelling bacterial cellulose/acrylamide-based hydrogels for drug delivery / M. Pandey, M.C.I. Mohd Amin, N. Ahmad, M.M. Abeer // *Internat. J. Polym. Sci.* -2013. -V.2013. - Article ID 905471. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/905471>
49. Synthesis, swelling and responsive properties of a new composite hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and medicinal stone / W. Wang, J. Wang, Y. Kang, A. Wang // *Compos. Part B: Engineering*. -2011. -V.42. -№4. -P.809-818.
50. *Hydrogels* / J. Watanabe, Y. Kiritoshi, K.W. Nam, K. Ishihara // *Encyclopedia Biomat. Biomed.Eng.* -2004. -P.790-801.
51. Water-triggered dimensional swelling of cellulose nanofibril films: instant observation using optical microscope / Y. Qing, Y. Wu, Z. Cai, X. Li // *J. Nanomat.* -2013. -V.2013. – Article ID 594734. -P.1-6.
52. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites / R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn[et al.] // *Chem. Soc. Rev.* -2011. -V.40. -№7. -P.3941-3994.

53. Morphological and surface aspects of cellulose-lignin hydrogels / D. Ciolacu, F. Doroftei, G. Cazacu, M. Cazacu, // *Cellulose Chem. Technol.* -2013. -V.47. -№5-6. -P.377-386.
54. Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements / D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto[et al.] // *Macromol. Biosci.* -2006. -V.6. -№4. -P.293-300.
55. Preparation and properties of transparent cellulose hydrogels / H. Saito, A.Sakurai, M.Sakakibara, H.Saga // *J. Appl. Polym. Sci.* -2003. -V.90. -№11. -P.3020-3025.
56. Aono, H. Scaling analysis of cotton cellulose/LiCl DMAc solution using light scattering and rheological measurements / H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto // *J. Appl. Polym. Sci. -Part B: Polym. Phys.* -2006. -V.44. -№15. -C.2155-2160.
57. Preparation of three-dimensional cellulose objects previously swollen in a DMAc/LiCl solvent system / J. Obradovic, H. Wondraczek, P. Fardim[et al.] // *Cellulose.* -2014. -V.21. -№6. -P.4029-4038.
58. Qin, X. Gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous system via cross-linking / X. Qin, A. Lu, L. Zhang // *Cellulose.* -2013. -V.20. -Is.4. -P.1669.
59. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates / R.T. Olsson, M.A.S. Azizi Samir, G. Salazar-Alvarez, L. Belova // *Nature Nanotech.* -2010. -V.5. -№8. -P.584-588.
60. The synthesis of a novel cellulose physical gel / J. Duan, X. Zhang, J. Jiang[et al.] // *J. Nanomat.* -2014. -V.2014. -P.7.
61. Drying of agar gels using supercritical carbon dioxide / Z.K. Brown, P.J. Fryer, I.T. Norton, R.H. Bridson // *J. Supercritical Fluids.* -2010. -V.54. -№1. -P.89-95.
62. García-González, C.A. Polysaccharide-based aerogels - Promising biodegradable carriers for drug delivery systems / C.A. García-González, M. Alnaief, I. Smirnova // *Carbohydrate Polym.* -2011. -V.86. -№4. -P.1425-1438.

63. De la Torre, P.M. Interpolymer complexes of poly (acrylic acid) and chitosan: influence of the ionic hydrogel-forming medium / P.M. De la Torre, S. Torrado // *Biomat.* -2003. -V.24. -№8. -P.1459-1468.
64. Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly (N-vinylpyrrolidone) and poly (acrylic acid) / S. Jin, M. Liu, F. Zhang [et al.] // *Polym.* -2006. -V.47. -№5. -P.1526-1532.
65. Abeer, M.M. A review of bacterial cellulose-based drug delivery systems: their biochemistry, current approaches and future prospects / M.M. Abeer, M.C.I.M. Amin, C. Martin // *J. Pharm. Pharm.* -2014. -V.66. -№8. -P.1047-1061.
66. Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO₂ Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels / F. Liebner, E. Haimer, M. Wendland[et al.] // *Macromol. Biosci.* -2010. -V.10. -№4. -P.349-352.
67. Maeda, H. Preparation of bacterial cellulose aerogel and its applications / H. Maeda, M. Nakajima, T. Hagiwara[et al.] // *Polym. Prepr.* -2005. -V.54. -P.3383-3384.
68. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities / M. Pääkkö, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen[et al.] // *Soft Matter.* -2008. -V.4. -№12. -P.2492-2499.
69. Nanofibrillar cellulose aerogels. / H. Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga // *Coll. Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects.* -2004. -V.240. -P.63-67.
70. Мартакова, Ю.В. Гидрогели на основе растительных целлюлоз и их композиты с наночастицами серебра: дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Мартакова. –Сыктывкар, 2017.-153с.
71. Прусский, А.И. Структурные особенности целлюлоз различного происхождения: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.И. Прусский. –Петрозаводск, 2019. – 136с.
72. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications / J. Berger, M. Reist, J.M. Maye[et al.] // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* -2004. -V.57. -P.35.

73. Boucard, N. New aspects of the formation of physical hydrogels of chitosan in a hydroalcoholic medium / N. Boucard, C. Viton, A. Domard // *Biomacromolecules*. -2005. -V.6. -P.3227.
74. Peppas, N.A. *Hydrogels in medicine and pharmacy*/ N.A. Peppas. – FL: CRC Press, Boca Raton, 1986. -250 p.
75. Shu, X.Z. Controlled drug release properties of ionically cross-linked chitosan beads: the influence of anion structure / X.Z. Shu, K.J. Zhu// *Int. J. Pharm.* -2002. -V.233. -P.217.
76. Tetracycline release from tripolyphosphate-chitosan cross-linked sponge: a preliminary in vitro study / E.C. Shen, C. Wang, E. Fu[et al.] // *J. Periodontal. Res.* -2008. -V.43. -P.642.
77. Brack, H.P. Aspectroscopic and viscometric study of the metal ion-induced gelation of the biopolymer chitosan / H.P. Brack, S.A. Tirmizi, W.M. Risen // *Polymer* .-1997. -V.38. -P.2351.
78. Preparation of chitosan gel beads by ionotropic molybdate gelation / L. Dambies, T. Vincent, A. Domard, E. Guibal // *Biomacromolecules*. -2001. -V.2. -P.1198.
79. Платэ, Н.А. Макромолекулярные реакции/ Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, О.В. Ноа. – М.: Химия, 1977. -С.233.
80. Зезин, А.Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Успехи химии*. -1982. -Т.51. -№9. -С.1447.
81. Бектуров, Е.А. Интерполимерные комплексы/ Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина. -Алма-Ата: Наука, 1977. -264 с.
82. Кабанов, В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполимерных комплексов/ В.А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. -1994. -Т.36. -№2. -С.183.
83. Павлюченко, В.Н. Композиционные полимерные гидрогели / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А и Б*. -2009. -Т.51. -№7. -С.1075.

84. Thermo- and pH-responsive association behavior of dual hydrophilic graft chitosan terpolymer synthesized via ATRP and click chemistry / H. Bao, L. Li, L.H. Gan [et al.] // *Macromolecules*. -2010. -V.43. -P.5679.
85. Евдокимов, Ю.М. Принципы создания наноконструкций с использованием молекул нуклеиновых кислот в качестве строительных блоков / Ю.М. Евдокимов, В.В. Сычев // *Успехи химии*. -2008. -Т.77. -№2. -С.194.
86. Галаев, И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине / И.Ю. Галаев // *Успехи химии*. -1995. -Т.64. -С.505.
87. Chen, J.P. Thermo-responsive chitosan-graft-poly(N-sopropylacrylamide) injectable hydrogel for cultivation of chondrocytes and meniscus cells / J.P. Chen, T.H. Cheng// *Macromol. Biosci*. -2006. -V.6. -P.1026.
88. The potential of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)-grafted hyaluronan and PNIPAM-grafted gelatin in the control of post-surgical tissue adhesions / S. Ohya, H. Sonoda, Y. Nakayama, T. Matsuda// *Biomaterials*. -2005. -V.26. -P.655.
89. Alexandridis, P. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block-copolymer surfactants in aqueous-solutions and thermodynamics, structure, dynamics, and modeling / P. Alexandridis, T.A. Hatton// *Colloids Surf. A Physicochem.Eng. Asp*. -1995. -V.96. -P.1.
90. Thermosensitive chitosan - Pluronic hydrogel as an injectable cell delivery carrier for cartilage regeneration / K.M. Park, Y.K. Joung, S.J.Na[et al.]// *Acta Biomaterialia*. -1965. -2009. -V.5. -P.1956.
91. Khan, T. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods / T. Khan, K. Peh, H. S. Ch'ng // *J. Pharm. Pharm. Sci*. -2002. -V.5. -P.205.
92. Hoare, T.R. Hydrogels in drug delivery: progress and challenges / T.R. Hoare, D.S. Kohane// *Polymer*. -2008. -V.49. -P.1993.
93. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications / J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer[et al.] // *Eur. J. Pharm. Biopharm*. -2004. -V.57. -P.19.

94. Hennink, W.E. Novel crosslinking methods to design hydrogels / W.E. Hennink, C.F. van Nostrum // *Adv. Drug Deliv. Rev.* -2002. -V.54. -P.13.
95. A novel method for the synthesis of the PEG-crosslinked chitosan with a pH-independent swelling behavior / A.R. Kulkarni, V.I. Hukkeri, H.W. Sung, H.F. Liang // *Macromol. Biosci.* -2005. -V.5. -P.925.
96. Polyelectrolyte complex gel with high pH-sensitivity prepared from dextran sulfate and chitosan / T. Sakiyama, H. Takata, M. Kikuchi, K. Mikanishi // *J. Appl. Polym. Sci.* -1999. -V.73. -P.2227.
97. Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid) / L.J. Woo [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* -1999. -V.73. -№1. -P.113.
98. Kousaku, O. Образование и биодеструкция природных полимерных гидрогелей, волоконокапсул / O. Kousaku, T. Hideki, Y. Hiroyuki // *Jap. J. Polym. Sci. and Technol.* -1999. -V.56. -№10. -P.583. РЖХ 05.05 – 191.52.
99. Мочалова, А.Е. Целевая функциональная модификация хитозана: дис. ... д-ра хим. наук / А.Е. Мочалова.- Нижний Новгород, 2017.-257с.
100. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л.И. Валуев, Т.А. Валуева, И.Л. Валуев, Н.А. Платэ // *Успехи биологической химии.* –Москва. -2003. -Т.43. -С.307-328.
101. Development of a potentiometric urea biosensor based on copolymer poly(N-3-aminopropyl pyrrol-co-pyrrole) film / T. Rajesh, V. Bisht, W. Takashima, K. Kaneto // *Reactive & Functional Polymers.* –London. -2005. -V.62. -№1.-P.51-59.
102. Филиппова, О.Е. «Восприимчивые» полимерные гидрогели / О.Е. Филиппова // *Высокомолекулярные соединения.* -2000. -Т.42(А). -№12. -С.2328-2352.
103. Synthesis of pole (acrylamide-co-4-vinylpyridine) hydrogels and their application in heavy metal removal / H. Hamshary, M. Garawany, F.N. Assubaie, M. Eid // *J. Appl. Polym. Sci.* -2003. -V.89. -№9. -P.2522-2526.

104. Полиэлектролиты в решении экологических проблем / В.А. Кабанов, А.Б. Зезин, В.А. Касаткин [и др.] // Успехи химии. -1991. -Т.60. -№4. -С.595-602.
105. Жушман, А.И. Химическая модификация крахмала для технических целей / А.И. Жушман // XIМеждународная научно-практическая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». - Владимир, 2007. -С.37-64.
106. Synthesis and Properties of Sulfonated Starch as Superplasticizer / Cheng Fa [et al.]// Fine Chem. -2006. -V.23. -№7. -P.711-716.
107. Lightweight Concrete Containing an Alkaline Resistant, Starch-Based Aquagel / G.M. Glenn [et al.]// J. Polym. Environment. -2004. -V.12. -№3. -P.189-196.
108. Широков, В.А. Краткая характеристика российского рынка КМЦ и модифицированных крахмалов. Анализ и прогноз / В.А. Широков // XIМеждународная научно-практическая конференция «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». -Владимир, 2007. -С.4-7.
109. Биосовместимые материалы: Учебное пособие / Под ред. В.И. Севостьянова, М.П. Кирпичникова. – М.: Изд-во ООО «Медицинское информационное агентство», 2011. -544 с.
110. Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных средств / В.В. Береговых, Н.В. Пятигорская, Ю.А. Прудкевич, С.А. Кедик. // Вестник МИТХТ. -2012. -Т.7. -№5. -С.17-22.
111. Гольбрайх, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гольбрайх // Соросовский образовательный журнал. -2001. -Т.7. -№7. -С.51-56.
112. Торнер, Р.В. Теоретические основы переработки полимеров / Р.В. Торнер. – М.: 1977. -464 с.
113. Новый метод получения полимерных раневых покрытий / Н.Р. Кильдеева, Л.С. Гольбрайх, И.В. Решетов, С.Н. Наумкина // III конгресс химиков-текстильщиков и колористов: Сборник тезисов пленарных и стендовых докладов. –М., 2000. -С.67.

114. Хитозанрего: от пищевой добавки к лекарственному средству / Под ред. А.А. Риккардо Муццарелли. -Нижний Новгород: Изд-во «Вектор-ТиС», 2001. -372 с.
115. Большаков, И.Н. Инновационные аспекты применения хитозана в медицине / И.Н. Большаков // Рыбпром. -2010. -№2. -С.42-47.
116. Перспективы и применение хитина и хитозана в лечении различных форм аллергических заболеваний / С.Н. Куликов, Ю.А. Тюрин, Р.С. Фассахов, В.П. Варламо // Практическая медицина. -2009. -Т.35. -№3. -С.92-97.
117. Development and in vitro characterization of chitosan-based microspheres for nasal delivery of promethazine / A. Hafner, J. Filipovi-Gri, D. Voinovich, I. Jalsenjak // Drug. Develop. Industr. Pharm. -2007. -V.33. -P.427-436.
118. Усов, А.И. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определение состава и установление строения /А.И. Усов // Успехи химии. -1999. -№68(11). -С.1051-1061.
119. Исследование функциональных свойств облепихового пектина / М. Золотарева, Т.Ф. Чиркина, Д.Ц. Цыбикова, Ц.М. Бабуева // Химия растительного сырья. -1998. -Т.2. -№1. -С.29-32.
120. Аверьянова, Е.В. Пектин. Получение и свойства / Е.В. Аверьянова, Р.Ю. Митрофанов. – Бийск: Изд-во Алтайского государственного технического ун-та, 2006. -44 с.
121. The potential of pectin as a stabilizer for liposomal drug delivery systems / G. Smistad, S. Boyum, S.J.Alund[et al.] // Carbohydr. Polym. -2012. -Т.90. -№3. -С.1337-1344.
122. Донченко, Л.В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов. -М.: ДеЛипринт, 2007. -276 с.
123. Гусев, И.В. Разработка высокоструктурированных гидрогелевых депо-материалов для направленной доставки лекарственных препаратов: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2015. -182с.

124. Багаева, Т.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжёлых металлов: Учебно-методическое пособие / Т.В. Багаева, Н.Э. Ионова, Г.В. Надеева. -Казань: Казанский университет, 2013. -56 с.
125. White, C. The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides / C. White, S.C. Wilkinson, G.M. Gadd // Int. Biodeterior. Biodegr. - 1995. -V.35. -P.17.
126. Tsezos, M. Biosorption of uranium and thorium / M. Tsezos, B. Volesky // Biotechnol. Bioeng. -1981. -V.23. -P.583-604.
127. Beveridge, T.J. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization / T.J. Beveridge // Annu. Rev. Microbiol. -1989. -V.43. -P.147-171.
128. Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. / M.N. Nourbakhsh [et al.]// Chem. Eng. J. -2002. -V.85. -P.351-355.
129. Kang, S.Y. Selective biosorption of chromium (III) from wastewater by *Pseudomonas aeruginosa* / S.Y. Kang, J.U. Lee, K.W. Kim // The 227th American Chemical Society National Meeting, Anaheim Division of Environmental Chemistry. - 2004. -ENVR. 91.
130. Горовой, Л.Ф. Сорбционные свойства хитина и его производных / Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение/ Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков /Подред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. -М:Наука, 2002. - С.217-246.
131. Хитозан / Подред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. -М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. -593 с.
132. Технологические основы получения хитина и хитозана из насекомых/ В.П. Курченко, С.В. Буга, Н.В. Петрашкевич [и др.] // Труды БГУ. -2016. -Т.11. - Ч.1. -С.110-126.
133. Новинюк, Л.В. Закономерности сорбции ионов свинца (Pb^{2+}) хитин- и хитозанглюкановыми биополимерами, выделенными из мицелия гриба *aspergillusniger*/ Л.В. Новинюк, Д.Х. Кулёв, П.З. Велинзон //Вестник Казанского технологического университета. -2017. -Т.20. -№14. -С.132-135.

134. Дину, М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв / М.И. Дину // Геохимия. -2015. -№3.-С.276-288.
135. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов/ Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин //Химия растительного сырья.-2009.-№1.-С.5-14.
136. Никифорова, Т.Е.Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... д-ра хим. наук / Т.Е. Никифорова.–Иваново, 2014.-365с.
137. Двоеносова, П.А. Разработка технологии пектиносодержащего продукта с сорбционными и нутритивными свойствами: автореф. дис. ... канд. техн. наук / П.А. Двоеносова. – М., 2009.-25с.
138. Виробництво та використання пектинів у харчовій промисловості / За ред. І.С. Гулого, М.П. Купчика. – Харків: Видавець Шуст А.І., 2001. – 120 с.
139. Мыкоц, Л.П. Определение кинетики сорбции катиона металла пектином из цитрусовых/ Л.П. Мыкоц, Н.А. Туховская, С.Н. Бондарь // Успехи современного естествознания. Химические науки.-2010. -№6.-С.55-57.
140. Калайциди, Л.Ю. Биохимическое обоснование и разработка технологии пектинов с заданными комплексообразующими свойствами из различных видов растительного сырья: дис. ... канд. техн. наук / Л.Ю. Калайциди.– Краснодар, 1998.-162с.
141. Полиметаллокомплексы пектиновых полисахаридов и их биологическая активность // В.Ф. Миронов, О.В. Цапаева, А.Б. Выштакалюк [и др.]// Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. -2004.-Т.5.-№1.-С.33-35.
142. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов/ А.Н. Карасаева, О.В. Цапаева, А.Б. Выштакалюк [и др.]// Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. -2003.- №3.-С.45-50.

143. Водорастворимые цинк- и никельсодержащие металлокомплексы пектиновых полисахаридов. биологическая активность цинковых металлокомплексов/ А.Н. Карасаева, О.В. Цепаева, А.Б. Выштакалюк [и др.] // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. -2004.-Т.5.-№3.- С.36-38.
144. Процесс гелеобразования и реологические свойства умеренно концентрированных водных растворов цитрусового пектина в присутствии ионов поливалентных металлов / М.Ю. Мухамеджанова, А.В. Филатова, Д. Джурбаев, А.С. Тураев // Химия растительного сырья.- 2012.-№1.-С.51-60.
145. Зезин, А.А. Синтез металлополимерных комплексов и функциональных наноструктур в плёнках и покрытиях интерполиэлектролитных комплексов / А.А.Зезин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. -2019. -Т.61. - №6. -С.503-514.
146. Халиков, Д.Х. Кислотный гидролиз протопектина корзинки подсолнечника /Д.Х.Халиков, З.К.Мухиддинов, Х.Х.Авлоев // Доклады АН Республики Таджикистан . -1996. -Т.39. -№11-12. -С.76-80.
147. Модификация титриметрического анализа пектиновых веществ / С.П. Афанасьев, Э.П. Попова, Т.Н. Кацева[и др.] // Химия природных соединений. -1984. -№4. -С.428-431.
148. Логинов,Н.Я. Аналитическая химия /Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. -М.: Просвещение, 1975. - 380 с.
149. Filisetti-cozzi, С. Метод определения уроновых кислот без учёта нейтральных сахаров / С.Filisetti-cozzi, N.C. Carpita // Anal. Biochem. -1991. -Р.197.
150. Шагаева, Л.К. Карбоксильные катионы в биологии /Л.К. Шагаева, Н.Н.Кузнецова, Г.Э. Елькин. -Л.: Наука, 1979. -286с.
151. Определение адреналина, норадреналина и дофамина. Методом капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектированием / Л.А. Карцова, Л.И. Великанова, Е.А. Бессонова [и др.] // Аналитическая химия.- 2004. -Т .59. -№8. -С.815-823.

152. Comb, E.A. Determination of acetylic pectin of acetylated carbohydrate polymers / E.A. Comb, R.M. Cready // *Anal. Chem.* -1957. -V.29. -P.819-821.
153. Сочеванов, В.Г. Йодометрическое определение меди в медных рудах и минералах / Химико-аналитические методы: Инструкция №77-Х / В.Г.Сочеванов. –М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), 1986. –С.6-7.
154. Нефедов, П.П. Транспортные методы в аналитической химии полимеров / П.П. Нефедов, П.Н. Лавренко. – М.:Химия, 1979. -232с.
155. Пилипенко, А.В. Аналитическая химия: Учебное пособие для химических и химико-технологических специализированных вузов: В 2-х т. / А.В. Пилипенко, И.Т. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. - 480 с.
156. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№11.-С.887-891.
157. Халиков, Д.Х. Распад протопектина растительных клеток в статике и динамике гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков / Международная научно-практическая конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: Сборник тезисов. –Душанбе, Таджикистан, 2013. -С.68-71.
158. Мирзоева, Р.С. Сорбционные центры пектиновых полисахаридов / Р.С.Мирзоева, Х.Х.Авлоев, Д.Х.Халиков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». –Душанбе, 2019. -С.124-125.
159. Мирзоева, Р.С. Водорастворимые комплексы пектиновых веществ корзинки подсолнечника с ионами цинка / Р.С. Мирзоева, Х.Х. Авлоев, Д.Х. Халиков// Международная конференция «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». –Душанбе, ТНУ, 2011. -С.67-71.

160. Скальный, А.В. Эколого-физиологическое обоснование эффективности использования макро- и микроэлементов при нарушениях гомеостаза у обследуемых из различных климатогеографических регионов: дис. ... д-ра мед. наук / А.В. Скальный. -М., 2000. - 352 с.
161. Динамика активности антиоксидантных ферментов в эритроцитах у детей с детским церебральным параличом под воздействием церебролизина / К.А. Семенова, О.А. Громова, Ю.М. Кулагина, А.В. Скальный// Микроэлементы в медицине. -2001. -Т.2. -Вып.4. -С.40-43.
162. The plausibility of maternal nutritional status being a contributing factor to the risk for fetal alcohol spectrum disorders: The potential influence of zinc status as an example / C.L. Keen, J.Y. Uriu-Adams, A. Skalny [et al.]// BioFactors. - Oxford, England. -2010. -V.36(2). -P.125-135.
163. Zinc deficiency as a mediator of toxic effects of alcohol abuse / A.V. Skalny, M.G. Skalnaya, A.R. Grabeklis [et al.] // European Journal of Nutrition. -2018. - №1. -P.1-10.
164. Skalny, A.V. Bioelementology as an interdisciplinary integrative approach in life sciences: Terminology, classification, perspectives / A.V. Skalny // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. -2011. -V.25. -P.3-10.
165. Morris, E.R. Conformations and interactions of pectins. I. Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate / E.R. Morris, D.A. Powell // J. Mol. Biol. -1982. -V.155(4). -P.507-516.
166. О сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к ионам металлов / Д.Х.Халиков, Р.С.Мирзоева, Г.Н.Бободжонова [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т.60. -№7-8.-С.333-341.
167. Мирзоева, Р.С. Взаимодействие ионов металлов с пектиновыми полисахаридами / Р.С. Мирзоева, Г.Н. Бободжонова, С. Халикова // Международная научно-практическая конференция XIII Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки». – Душанбе, 2017. -С.157-162.
168. Энергетические составляющие ионного обмена в системе пектиновых гидрогелей с ионами меди / Р.С. Мирзоева, Д.С. Мухидинов, Г.Н. Бободжанова

ва, Д.Х. Халиков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан»: Сборник материалов. -Душанбе, 2019. -С.126-127.

169. Сорбция ионов металлов пектиновыми гидрогелями / Р.С. Мирзоева, Д.С. Мухидинов, Х.Х. Авлоев, Д.Х. Халиков // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2019. -№4(149). -С.68-74.

ПРИЛОЖЕНИЕ



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ООО

«Узловский молочный комбинат»

Э.М. Афромеев« 04 » Сентября 2020г**АКТ ИСПЫТАНИЙ**

сорбционных свойств пищевых волокон по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере ионов меди и кобальта)

Мы нижеподписавшиеся, директор производства - Хоришко А.С., руководитель по исследованиям и разработкам - Козлов С.И., начальник производства пищевых волокон - Агафонов Е.А. и начальник химической лаборатории - Иваницкий А.В. ООО «Узловский молочный комбинат» (Россия, Тульская область, г. Узловая, Дубовское шоссе д. 3.) составили настоящий акт о том, что в условиях производственных лабораторий ООО «УМК» проведены испытания сорбционных свойств пищевых волокон на основе пектина корзинки подсолнечника (КП), выделенного из растительного сырья по методике разработанной в лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 299/2) - академик АН РТ Халиков Д.Х., С.н.с. Саидова Р.С.) по отношению к ионам тяжелых металлов. Для сравнения были использованы пищевые волокна на основе пектинов из свекловичного жома, и выпускаемые промышленностью пищевые волокна под товарным знаком «Bio-fi» (Таблица).

Таблица. Сорбционные свойства пищевых волокон по отношению к ионам меди и кобальта.

№	Название, продукта	Содержание пектина, %	Сорбционная способность, мэк/г по Cu^{2+}	Сорбционная способность, мэк/г по Co^{2+}
1	«Bio-fi» SV-50	20	1,02	1,24
2	«Bio-fi» PRO WR 200	21	1,18	1,76
3	«Bio-fi» PRO WR -800	21	0,86	0,98
4	Пектин КП	90	3,48	2,75
5	Пектин свекловичный	70	1,99	1,65

Результаты испытаний показали, что среди опытных образцов наиболее ярко выраженными сорбционными способностями по отношению к ионам меди и кобальта обладают пектины КП, емкости которых по обоим элементам в 1,7 раз превышают емкости свекловичного пектина и в 2-4 раза

аналогичные показатели пищевых волокон «Bio-fi», что дает основание рекомендовать пектины КП в качестве пищевых волокон.

Методика получения пектинов КП, в особенности в динамическом режиме, является достаточно простой в выполнении, а полученные результаты представляют практическую ценность в плане использования пектинов КП в качестве пищевых добавок.

Директор производства ООО «УМК»

 Хоришко А.С.

Руководитель по исследованиям и разработкам ООО «УМК»

 Козлов С.И.

Начальник производства пищевых волокон ООО «УМК»

 Агафонов Е.А.

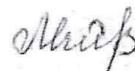
Начальник химической лаборатории ООО «УМК»

 Иваницкий А.В.

Зав.лабораторией химии ВМС Института химии имени
В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, д.х.н., профессор

 Халиков Д.Х.

Старший научный сотрудник ИХ АН РТ



Саидова Р.С.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института
химии им. В.И. Никитина
АН РТ, д.х.н., профессор
Муҳидинов 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., Дзугкоева 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ГК Галактуронозная кислота
ДР Динамический режим гидролиза
КП Корзинка подсолнечника
Кс Кислотное число
Кэ Эфирное число
МГ Микрогель
ММ Молекулярная масса
НС Нейтральные сахара
ОС Олигосахариды
ПВ Пектиновые вещества
ПП Протопектин
СР Статический режим гидролиза
СРЗ Среднее значение
СРОТК Величина среднего отклонения
СЭ Степень этерификации
КП Корзинки подсолнечника
ПР Персик
ЯВ Яблочные выжимки
МГ-ПР Микрогель персикового пектина
МГ-ЯБ Микрогель яблочного пектина
МГ-КПст Микрогель КП, полученной в статическом режиме
МГ-КПд Микрогель КП, полученной в динамическом режиме
ПВ-Ц Пектиновые вещества кожуры апельсина
ПВ-ЯБ Пектиновые вещества яблоки
ПВ-ПР Пектиновые вещества персика
ПВ-КПст Пектиновые вещества КП, полученной в статическом режиме
ПВ-КПд Пектиновые вещества КП, полученной в динамическом режиме
ПВ-На Пектат натрия
свГК Содержание свободных звеньев ГК, мэк/г
эГК Содержание этерифицированных звеньев ГК, мэк/г
СаГК Содержание кальций связанных звеньев ГК, мэк/г
ИПЭК – интерполиэлектродлитные комплексы хитозана и полиакриловой кислоты