

На правах рукописи



ГОРШКОВА РАИСА МИХАЙЛОВНА

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

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Душанбе – 2016

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

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

**Официальные
оппоненты:** **Панарин Евгений Федорович**
доктор химических наук, профессор,
чл.-корр. РАН, научный руководитель
Института высокомолекулярных
соединений РАН

Гладышев Павел Павлович
доктор химических наук, профессор,
заместитель заведующего кафедрой
химии, новых технологий и материалов
Международного университета природы,
общества и человека «Дубна»

Саидов Джамшед Хамрокулович
доктор технических наук, доцент,
и.о. профессора кафедры «Производство
материалов, технология и организация
строительства» Таджикского технического
университета им. академика М.С. Осими

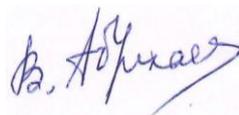
Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
химический факультет, кафедра
физической и коллоидной химии

Защита состоится: «15» июня 2016 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

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

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Актуальность выполненных исследований подтверждена включением их в государственные Программы: Стратегию Республики Таджикистан в области науки и техники на период 2005-2015гг.; Программу внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на период 2010-2015 гг.; Постановление мэра города Душанбе №674-6 от 24 декабря 2010 года для внедрения научно-технических достижений в промышленное производство города Душанбе на период 2011-2015гг.

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

Степень разработанности темы. Огромный вклад в изучение строения и свойств пектиновых полисахаридов внесли своими фундаментальными иссле-

дованиями Л.Б. Сосновский, Г.Б. Аймухамедова, З.Д. Ашубаева, М.П. Филиппов, Ю.С. Оводов, Н.П. Шелухина, Н.С. Карпович, Л.В. Донченко, О.Г. Архипова, В.Г. Моисеева, Г.М. Зайко, В.Н. Голубев, Н.К. Кочетков, И.А. Ильина, С.Ш. Рашидова, Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов и многие другие. Но до настоящего времени, проблема получения пектина с регулируемой структурой и свойствами не решена окончательно.

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

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

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи:

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

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

3. Математическое моделирование процесса распада протопектина.

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

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

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

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

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

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

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

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

4. Установлена высокая корреляция логарифма констант скоростей распада ПП ($\ln k$) и последовательной реакции ПП-МГ-ПВ ($\ln k_1$ и $\ln k_2$) от обратной температуры, что позволило оценить кажущуюся энергию активации ($E(k)$, $E(k_1)$ и $E(k_2)$) соответствующих реакций в потоке гидролизующего раствора. Выявленное постоянство значения $E(k_1)$ при объёме выхода фракций до 200 мл ($102,97 \pm 0,74$ кДж/моль), с последующим резким снижением и стабилизацией при $11,02 \pm 1,43$ кДж/моль, свидетельствует о завершении реакции распада про-

топектина в начальной области и последующем фракционировании продуктов распада ПП по механизму гель-хроматографирования.

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

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

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

1. Разработаны и запатентованы:

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

- способ получения пектина из растительного сырья, включающий непрерывные стадии предварительной обработки, кислотного гидролиза и одновременного фракционирования, позволяющий получить продукты с высоким выходом и оптимальными параметрами, селективно разделенные по содержанию галактуроновой кислоты и молекулярной массе (Патент Украины №70046).

2. Впервые исследован процесс распада протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления и разработан эффективный способ получения пектиновых полисахаридов, позволяющий сократить продолжительность процесса гидролиз-экстракции с 60-120 минут до 3-5 ми-

нут, смягчить значение рН гидролизующего агента до 2,0, вдвое увеличить выход растворимых пектиновых веществ и оптимизировать содержание галактуроновой кислоты и молекулярную массу.

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

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

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

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

В процессе исследований применялись методы кондуктометрического, вискозиметрического, спектрофотометрического, комплексонометрического анализа, ГЖХ, ВЭЖХ и др. методы системного, регрессионного, корреляционного и дифференциального анализа; а также методы математического моделирования.

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

Основные положения, выносимые на защиту.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Основные положения диссертационной работы были представлены: на Международной конференции «Современная химическая наука и прикладные аспекты» (г. Душанбе, 2006г.); Международной научно-практической конференции (НПК) «Достижения химической науки и проблемы её преподавания» (г. Душанбе, 2007г.); 4-ой Санкт-Петербургской Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», (г. Санкт-Петербург, 2008г.); Республиканской НПК «Нынешняя ситуация,

проблема, перспектива защиты и рациональное пользование природных ресурсов Таджикистана» (г. Душанбе, 2008г.); Республиканской НПК «Инновация - эффективный фактор связи науки с производством» (г. Душанбе, 2008г.); Международной конференции «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение» (г. Ташкент, 2008г.); VI Нумановских чтениях (г. Душанбе, 2009г.); 5-ой Санкт-Петербургской Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2009г.); второй Республиканской конференции «Здоровое питание – здоровая нация», с международным участием (г. Душанбе, 2009г.); Symposium «Renewable Bioenergy and Biomass» (Boston, MA, USA, 2009); IV Международной НПК «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (г. Душанбе, 2010г.); Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (г. Москва, 2010г.); 2-nd International Symposium on Edible Plant Resources and the Bioactive Ingredients (Urumqi, China, 2010); Научно-образовательном конгрессе «Наука будущего» (г. Алматы, 2010г.); Республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2010г.); Международной НПК «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» (г. Душанбе, 2010г.); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», (г. Душанбе, 2011г.); VII Mezinárodní vědecko-praktická conference «Vědecký pokrok na přelomu tisyachalety – 2011» (Praha, 2011); 14-th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes MMC-14 (Department of Helsinki, Finland, 2011); Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Москва, 2011); V-й Международной НПК «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в Высших учебных заведениях стран СНГ» (г. Душанбе, 2011); Международной конференции «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (г. Ташкент, Республика Узбекистан, 2011); VI Международной НПК «Современные информационные технологии и ИТ-образование» (г. Москва, 2011); International scientific-practical conference «Problems of sustainable development of food production in Central Asia» (г. Худжанд, 2012); Второй Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексобразования» (г. Москва, 2012); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (г. Звенигород, 2012); Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (г. Душанбе, 2013г.); 15th IUPAC International Symposium Macro Molecular Complexes (Greenville, USA, 2013); Между-

народной НПК «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г.Ташкент, Республика Узбекистан, 2013г.); 10-х Нумановских чтениях «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» (г.Душанбе, 2013г.); Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014» (г.Москва, 2014г.); Третьей Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва, 2014г.); Республиканской НПК «Роль молодежи в решении важнейших проблем в процессе глобализации» (г.Душанбе, 2014г.); Международной НПК, посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (г.Душанбе, 2015г.); Международной научной конференции «Перспективные направления развития химии и химической технологии» (г.Алматы, Республика Казахстан, 2015г.), XII Нумановских чтениях «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (г.Душанбе, 2015г.).

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

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

В первой главе изложены сведения, содержащиеся в первоисточниках, о структуре, свойствах, номенклатуре и областях применения пектиновых полисахаридов. Подробно рассмотрены стадии промышленного получения пектина, начиная с подготовки сырья и заканчивая модификацией целевых продуктов. Дан детальный анализ существующих методов получения пектина, таких как кислотный гидролиз, ферментализ, механохимия и т.д. Рассмотрены отдельно сведения о пектиновых полисахаридах подсолнечника, как перспективного и специфического вида сырья. Обоснован выбор гидролизующего агента для проведения гидролиз-экстракции. Приведены способы концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Подчеркнуто, что существующие методы получения пектиновых полисахаридов обладают рядом недостатков, так как основаны на гидролиз-экстрагировании в закрытых системах и длительном воздействии температуры и агрессивной среды гидролизующего агента, что приводит к деградации пектиновых макромолекул и потере основных свойств целевых продуктов. В связи с этим, обоснована актуальность настоящего исследования, посвященного разработке методов получения пектиновых полисахаридов,

основанных на сокращении продолжительности контакта проэкстрагированных пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом.

Во второй главе приведена характеристика растительного материала, реагентов и рабочих растворов, методики подготовки сырья, предварительной обработки, проведения гидролиз-экстракции в статическом, динамическом режимах, под воздействием высокой температуры и давления, непрерывного фракционирования, концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Также приведены методики физико-химических, биохимических методов исследования, проведения математической обработки результатов.

В последующих главах приводятся результаты экспериментальных исследований в соответствии с выше представленными задачами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Способы получения пектиновых полисахаридов

Статический режим (СР). Гидролиз-экстракцию протопектина растительного сырья проводят в закрытых системах, при температуре процесса 85°C в течение 1-4 часов и непрерывном перемешивании. Из раствора-гидролизата, после удаления твёрдых частиц фильтрацией, последующим центрифугированием выделяют водонабухающую фракцию, условно названную МГ. Последующим осаждением из оставшегося раствора трёхкратным объёмом этанола, выделяют водорастворимые компоненты, условно названные ПВ и выпариванием маточного раствора получают низкомолекулярные остатки – олигосахариды (ОС).

Динамический режим (ДР). Набухшее растительное сырьё помещают в экстракционную колонку, снабжённую нагревательным элементом (рис. 1). Сверху, с заданной скоростью подаётся раствор гидролизующего агента с необходимым значением рН. После установления требуемой температуры, внизу колонки открывается кран, из которого со скоростью, равной скорости подачи гидролизующего агента, вытекает пектиновый гидролизат. Суммарный объём раствора-гидролизата или объём выхода разделённых 8-10 фракций, по вышеописанной методике разделяют на МГ, ПВ и ОС.

Метод гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления (МБЭ). Установка для получения пектиновых полисахаридов представлена на рисунке 2. Сущность метода заключается в сокращении продолжительности процесса гидролиз-экстракции с 60-120 до 3-10 минут. Процесс протекает при температуре 100-140°C и давлении 1-3 атм. Далее раствор-гидролизат разделяют на МГ, ПВ и ОС по вышеописанной методике. Для каж-

дого из приведённых методов суммарное содержание компонентов при максимальном выходе, принимается за содержание протопектина, а разность массы исходного сырья и ПП – за содержание клеточной стенки (КС).

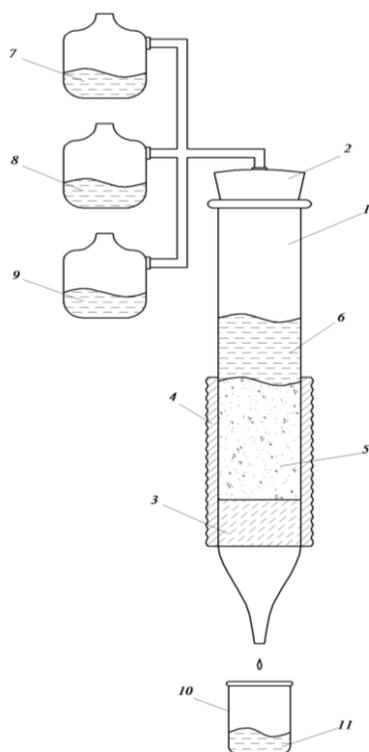


Рисунок 1 - Схема установки для проведения гидролиз-экстракции в динамическом режиме.

1 - экстракционная колонка; 2 - пробка; 3 - фильтр; 4 - нагревательный элемент; 5 - набухшее сырьё; 6 - гидролизующий агент; 7, 8, 9 - сосуды с растворами для предварительной обработки, гидролиз-экстракции и промывки; 10 - ёмкость для сбора экстракта; 11 - пектиновый раствор.

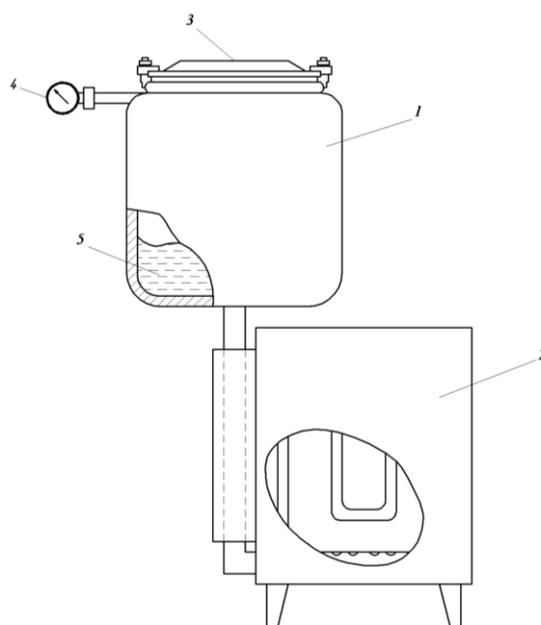


Рисунок 2 - Установка для проведения гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления.

1 – автоклав;
2 – паровой генератор;
3 – герметичная крышка;
4 – датчик давления и температуры;
5 – набухшее сырьё в растворе-гидролизате.

Выход компонентов распада протопектина зависит не только от сырьевого источника, но и от способа получения (табл. 1), так как гидролиз-экстракция ПП растительного сырья является ключевой стадией процесса получения пектиновых полисахаридов, определяющей качество и свойства целевых продуктов. Для большинства сырья, суммарный распад протопектина значительно выше при гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления, по сравнению с другими методами, за исключением ревеня и корзинки подсолнечника. Максимальный выход микрогеля наблюдается в динамическом режиме, а пектиновых веществ и олигосахаридов – при МБЭ (табл. 2).

Таблица 1 - Сравнительные значения суммарного распада протопектина*

Сумма полисахаридов	Сырьё												
	ЯВГ	ЯВП	Ай	АбВ	ЛК	АВ	Рв	ПрВ	Ткв	АК	Мн	КП	Св
СР	42,5	44,6	38,7	44,0	44,8	48,1	48,5	45,2	77,1	34,4	34,6	19,8	57,3
ДР	48,2	47,1	49,6	57,3	51,4	54,4	52,4	49,8	82,6	64,6	44,8	50,4	59,9
МБЭ	54,2	56,5	73,4	80,0	68,0	57,3	50,0	54,8	89,4	76,7	49,8	40,4	61,0

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

Таблица 2 - Сравнительные значения выхода МГ, ПВ и ОС

Сырьё	МГ			ПВ			ОС		
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР
ЯВ Г	3,60	2,60	4,20	14,25	23,60	16,40	24,65	28,00	27,60
ЯВ П	2,00	2,26	2,20	22,00	22,37	22,82	20,60	31,87	22,08
Ай	1,40	4,50	5,83	11,40	12,40	12,80	25,90	56,50	30,97
АбВ	1,22	3,76	4,37	4,86	7,05	6,26	37,92	69,19	4,67
ЛК	2,00	2,06	4,30	19,00	20,06	20,30	23,80	45,84	26,75
АВ	0,80	1,00	2,54	20,80	24,00	22,73	27,10	32,30	29,11
Рв	1,11	3,18	4,12	12,36	17,50	20,22	35,03	29,32	28,02
ПрВ	0,86	4,28	5,92	6,49	7,20	7,53	37,85	43,36	36,39
Ткв	1,19	8,68	7,10	2,24	3,77	3,42	73,71	76,92	72,10
АК	0,48	1,00	6,67	15,19	16,25	17,00	18,75	62,40	40,93
Мн	0,68	1,57	2,31	9,23	18,30	14,37	24,69	29,97	28,15
КП	1,20	8,20	14,60	5,80	24,68	12,30	12,80	7,50	23,50
Св	1,00	1,60	2,70	8,20	10,44	12,60	48,14	48,96	44,58

Основными физико-химическими параметрами, определяющими свойства пектиновых полисахаридов, являются содержание звеньев галактуроновой кислоты, степень этерификации и молекулярная масса (ММ). Согласно литературным источникам, воздействие высокой температуры и давления часто приводит к снижению содержания ГК. Но применение МБЭ, за счет сокращения продолжительности процесса экстрагирования, не оказывает неблагоприятного влияния на данный параметр, напротив, максимальное содержание галактуроновой кислоты наблюдается именно под воздействием высокой температуры и давления (табл. 3). Степень этерификации, во многом определяющая область применения пектиновых полисахаридов, не претерпевает значительных изменений в зависимости от метода гидролиз-экстракции.

Таким образом, новые разработанные методы гидролиз-экстракции в динамическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления позволяют не только увеличить выход целевых продуктов, но и оптимизировать физико-химические параметры, снизить содержание балластных веществ (БВ), а также регулировать значение молекулярной массы (табл. 2-4).

Таблица 3 - Степень этерификации, содержание ГК и БВ в ПВ

Сырьё	ГК			СЭ			БВ		
	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР	СР	МБЭ	ДР
ЯВ Г	70,00	70,00	72,00	52,00	52,17	51,69	6,80	20,50	4,15
ЯВ П	49,80	50,40	64,20	71,59	68,60	71,59	5,70	12,00	3,80
Ай	66,00	67,20	70,80	58,24	57,14	61,86	17,20	34,46	5,23
АБВ	66,00	67,20	70,20	54,65	52,87	55,81	10,48	15,33	4,70
ЛК	72,24	74,40	75,60	76,74	74,42	77,11	12,42	25,51	4,90
АВ	77,76	74,80	76,80	74,07	70,60	70,11	3,90	7,70	1,80
Рв	81,60	81,60	82,80	50,57	50,00	50,00	5,60	13,70	3,20
ПрВ	65,28	66,00	72,00	94,94	94,87	94,80	12,30	24,24	4,30
Ткв	64,80	75,00	78,00	85,71	81,69	83,33	6,02	14,20	3,84
АК	64,00	62,40	68,32	72,73	76,25	79,54	4,60	8,20	4,20
Мн	64,80	70,00	70,80	71,59	72,09	75,00	5,20	9,87	3,90
КП	56,40	74,00	64,20	34,12	26,67	40,96	12,90	33,41	6,20
Св	75,60	78,00	81,60	40,23	36,78	39,02	7,80	14,10	4,10

Таблица 4 - Молекулярно-массовые характеристики ПВ*

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

* M_w - среднемассовая ММ; M_n - среднечисленная ММ; M_z - z-среднее ММ; M_w/M_n - показатель полидисперсности

Несмотря на это, чёткой закономерности зависимости выхода и параметров продуктов распада протопектина от факторов гидролиз-экстракции не наблю-

дается. В связи с этим, необходимо детально рассмотреть процесс распада протопектина растительного сырья в статическом режиме, в потоке гидролизующего раствора и под воздействием высокой температуры и давления и оценить кинетические параметры каждого процесса.

2. Распад протопектина растительного сырья в статическом режиме

Учитывая экспериментально установленную идентичность процесса распада протопектина для всех исследованных видов сырья, ниже представлены результаты на примере корзинки подсолнечника. При гидролиз-экстракции в статическом режиме, независимо от значения $pH_{исх}$ гидролизующего агента, с увеличением продолжительности процесса наблюдается экстремальное изменение содержания микрогеля в растворе-гидролизате (рис. 3) и непрерывное увеличение распада протопектина, содержания пектиновых веществ и олигосахаридов (рис. 3-4).

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

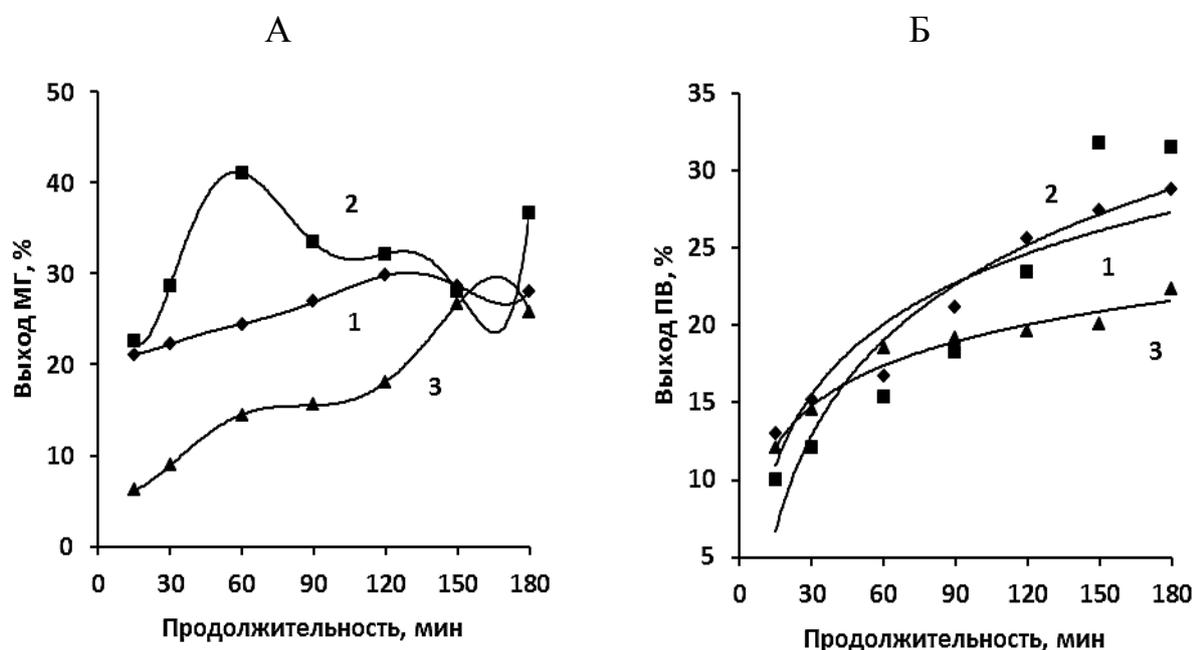
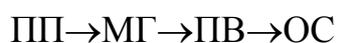


Рисунок 3 - Выход микрогеля (А) и пектиновых веществ (Б) в зависимости от продолжительности гидролиз-экстракции протопектина при $pH_{исх} = 1,05$ (1); 1,2 (2); 1,4 (3). Выход компонентов рассчитан по отношению к содержанию ПП, составляющего 45% от массы исходного сырья

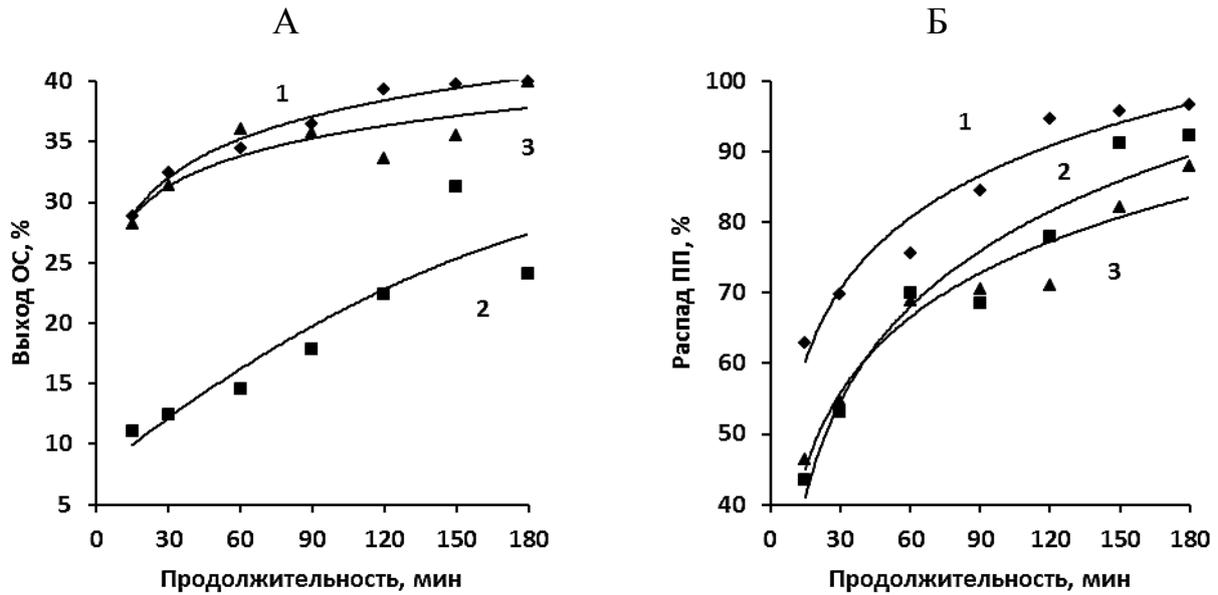


Рисунок 4 - Выход ОС (А) и распад ПП (Б) в зависимости от продолжительности гидролиза при различных рН исходного раствора, рН_{исх} = 1,05 (1); 1,2 (2); 1,4 (3).

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

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

$$k_1 = \ln \frac{r}{r-1} * t_{\max} \quad (2)$$

$$k_2 = rk_1 \quad (3)$$

где, ω_{\max} (мг) – максимальное содержание исследуемого моносахарида в микрогеле, %; t_{\max} - продолжительность процесса, при которой наблюдается максимальное содержание исследуемого моносахарида в МГ, мин; а - исходное содержание моносахарида в протопектине.

Величина «а» была рассчитана суммированием содержания составляющих в микрогеле, пектиновых веществах и олигосахаридах в области стабилизации выхода компонентов. Методом итерации, используя системы уравнения (1-3), была найдена величина «г», соответствующая равенству (1), что позволило рассчитать значения констант k_1 и k_2 для распада связей галактуроновой кислоты, суммы нейтральных сахаров (НС) и моносахаридов (табл. 5).

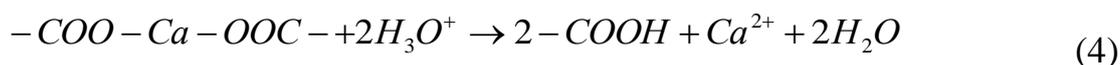
Сравнивая два полимера с сетчатой структурой – протопектин и микрогель (табл. 5) установлено, что при равных условиях, МГ распадается быстрее, чем ПП (во всех случаях $r > 1$ и $k_2 > k_1$).

Таблица 5 - Кажущиеся константы распада связей в ПП (k_1) и МГ (k_2)

Компоненты	pH=1,05			pH=1,2			pH=1,4		
	r	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	r	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	r	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹
МГ	5,05593	0,003136	0,015856	3,15429	0,008873	0,027987	11,28707	0,002618	0,029547
МГ	5,0124	0,001832	0,009182	3,83835	0,003434	0,013181	4,97498	0,002446	0,01217
НС	23,5744	0,005555	0,130958	3,2657	0,01077	0,035172	39,4871	0,001206	0,04762
ГК	0,35766	0,012805	0,00458	0,099363	0,045375	0,004509	0,37812	0,009309	0,00352
Rha	6,1723	0,014662	0,090498	0,52724	0,02156	0,011367	33,674	0,001708	0,057529
Rha	1,1432	0,009536	0,010902	1,75383	0,005822	0,010211	2,0357	0,004085	0,008317
Ara	25,2294	0,001066	0,02689	16,77821	0,002535	0,042536	16,7782	0,002535	0,042536
Xyl	4,4703	0,00496	0,022172	0,64056	0,048595	0,031128	172,0163	0,0007	0,120411
Man	46,3564	0,002563	0,118816	0,112621	0,074123	0,008348	-	-	-
Gal	8,2427	0,006559	0,054067	1,33133	0,014468	0,019261	39,062	0,001416	0,055315
Gal	3,1378	0,00404	0,012677	3,05097	0,004351	0,013275	48,9319	0,000562	0,027485
Glc	8,04033	0,012599	0,1013	1,33646	0,01878	0,025098	31,4102	0,002006	0,063017
Glc	6,50703	0,003418	0,022241	3,85838	0,007619	0,029397	25,2635	0,000884	0,022342

Аналогичная закономерность наблюдается для суммы НС, связи которых в микрогеле разрушаются быстрее, чем в протопектине. Распад нейтральных сахаров происходит поэтапно, в несколько стадий с различными кинетическими параметрами. Варьирование $pH_{исх}$ гидролизующего агента влияет на значение r , но закономерность процесса распада при этом сохраняется неизменной: распад НС происходит быстрее в микрогеле, чем в протопектине. В отличие от нейтральных сахаров, распад остатков галактурановой кислоты протекает быстрее в протопектине, чем в микрогеле ($r < 1$ и $k_2 < k_1$). Изменение $pH_{исх}$ практически не оказывает влияния на значения констант распада звеньев ГК в МГ, но проявляется при распаде связей, образованными моносахаридами. Для всех компонентов нейтральных сахаров характерен быстрый распад связей в микрогеле по сравнению с протопектином ($r > 1$ и $k_2 > k_1$, в большинстве случаев $r \gg 1$ и $k_2 \gg k_1$).

Гидролиз-экстракция растительного сырья в статическом режиме протекает при постоянно изменяющемся значении pH среды. В начале экстрагирования pH резко увеличивается (рис. 5) и продолжает монотонно возрастать при увеличении продолжительности процесса. Одной из причин возрастания значения pH раствора в процессе гидролиз-экстракции является расход ионов водорода для извлечения Ca^{2+} из протопектина, который описывается следующим уравнением:



Другой причиной изменения рН экстракта в процессе гидролиз-экстракции является каталитическое действие кислотного гидролизующего агента на распад протопектина. Установлено, что первая стадия каталитической реакции распада ПП заключается в адсорбции кислоты растительными клетками. Данный процесс описывается следующими уравнениями:



$$-\frac{d[МГ]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [ПП]}{k_2 [МГ] + k_1 [ПП]} [H^+] \quad (7)$$

при

$$k_1 [ПП] \ll k_2 [МГ] \quad (8)$$

$$-\frac{d[МГ]}{dt} \approx \frac{k_3 k_1 [ПП]}{k_2 [МГ]} [H^+]$$

В начале процесса гидролиз-экстракции растительного сырья образуется активный комплекс протопектина с ионом водорода, который затем распадается на микрогель и пектиновые вещества. Следовательно, по данной схеме между скоростью реакции распада ПП и концентрацией гидролизующего агента должна быть прямая зависимость. Действительно, при всех значениях $pH_{исх}$ раствора, с увеличением продолжительности процесса гидролиз-экстракции скорость распада протопектина прямо пропорциональна отношению $[ПП] \cdot [H^+] / [МГ]$ (рис. 6).

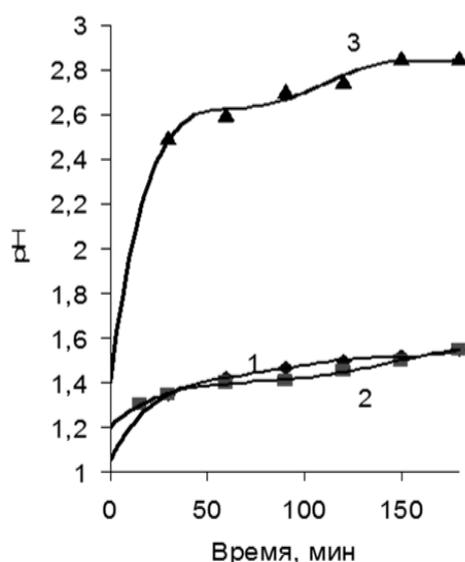


Рисунок 5 - Изменение рН в процессе гидролиз-экстракции протопектина при $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$; $1,4(3)$.

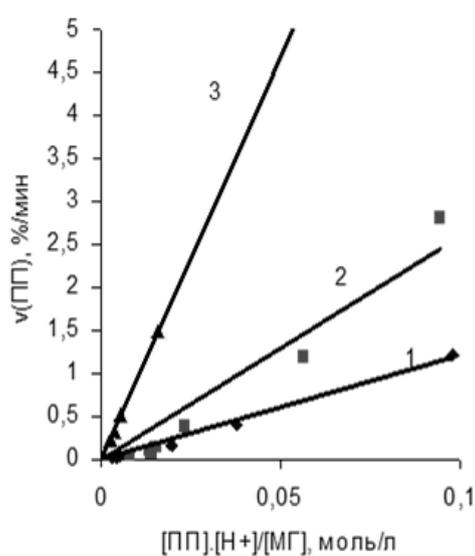


Рисунок 6 - Скорость распада ПП в зависимости от величины $[ПП] \cdot [H^+] / [МГ]$. $pH_{исх} = 1,05(1)$; $1,2(2)$; $1,4(3)$.

Таким образом, процесс распада протопектина в статическом режиме является сложной последовательной, автокатализирующей реакцией, включающей экстракцию ионов металла из сетчатого полимера и каталитический распад свободных звеньев галактуроновой кислоты. Полученные экспериментальные данные и расчёт кинетических параметров реакции распада, как последовательного превращения сетчатого полимера в вещества с привитой и линейной структурой, позволяют разработать научную основу регулирования состава и структуры микрогеля и пектиновых веществ, путем подбора величины рН гидролизующего агента и продолжительности процесса гидролиз-экстракции.

3. Распад протопектина растительного сырья в динамическом режиме

В динамическом режиме гидролиз-экстракции растительное сырьё непрерывно находится в потоке раствора кислотного катализатора. При этом процессы диффузии, сорбции, десорбции, как гидролизующего агента, так и продуктов распада протопектина существенно изменяются, что, соответственно, приводит к изменению значений выхода пектиновых полисахаридов, их структуры, физико-химических параметров и свойств. На примере выжимок яблок (ЯВ), мандариновых корок (Мн) и корзинки подсолнечника (КП) видно, что отличительной чертой гидролиз-экстракции в динамическом режиме является протекание процесса при практически неизменном значении рН (рис. 7), что предотвращает снижение ионной силы раствора и позволяет повысить численные значения выходов продуктов распада протопектина (рис. 8-9).

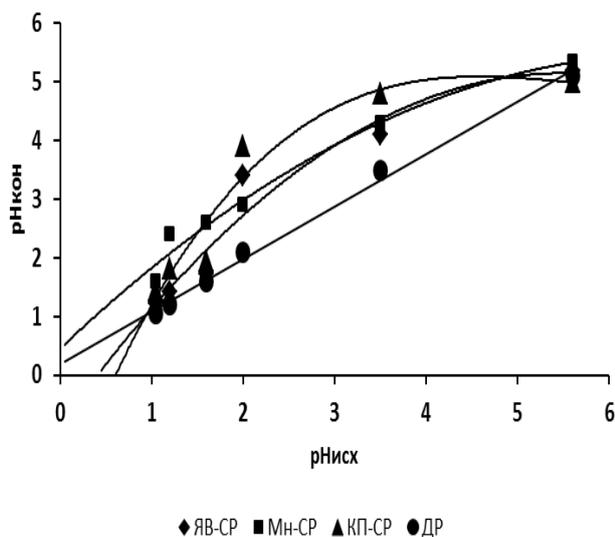


Рисунок 7 - Взаимосвязь исходного ($pH_{исх}$) и конечного ($pH_{кон}$) значения рН гидролизующего агента.

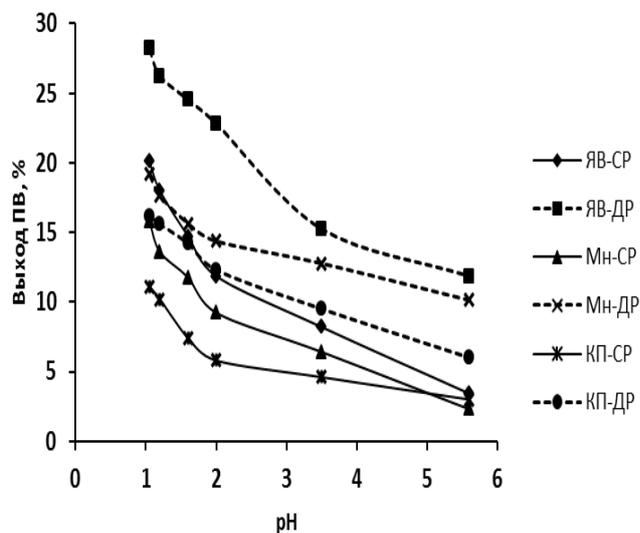


Рисунок 8 - Выход ПВ в зависимости от значения рН_{исх} гидролизующего агента.

При этом выход содержание звеньев галактурановой кислоты и степень этерификации как микрогеля, так и пектиновых веществ в динамике выше по сравнению со статическим режимом (табл. 6-7). Высокие значения выходов и оптимальные параметры целевых продуктов сохраняются в динамическом режиме до $pH=3,5$, в то время, как в статике выход и параметры резко снижаются, начиная с $pH=1,6-2,0$. Таким образом, динамический режим дает возможность получать высококачественные продукты при щадящем значении pH среды гидролизующего агента.

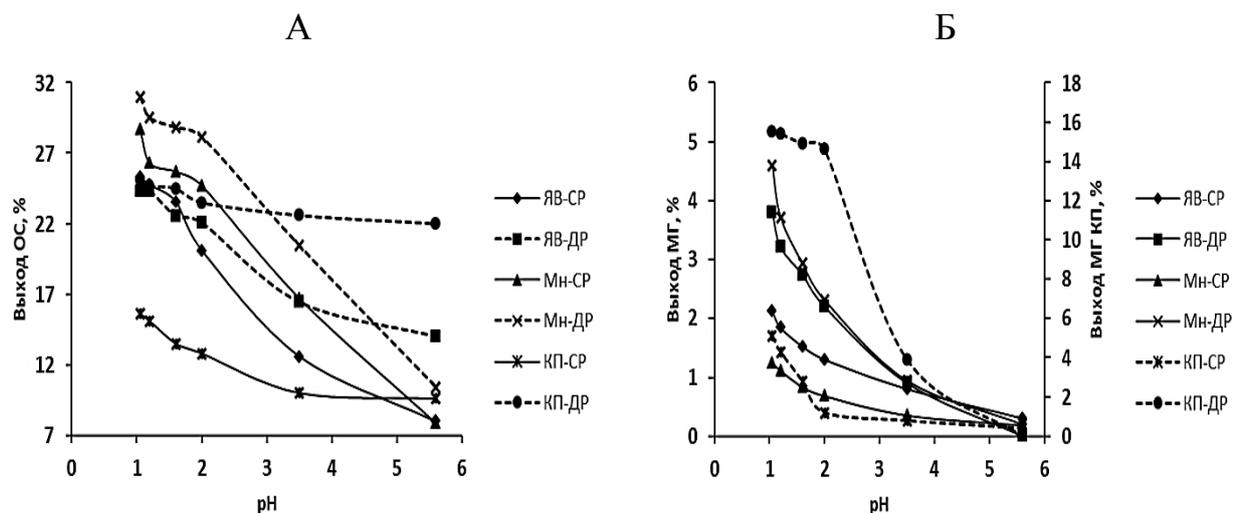


Рисунок 9 - Выход фракций в зависимости от значения pH гидролизующего агента (А – олигосахариды; Б – микрогель).

Таблица 6 - Содержание звеньев ГК в МГ и ПВ, полученных в СР и ДР

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

Таблица 7 – СЭ МГ и ПВ, полученных различными методами

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

Несмотря на перспективность применения метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме, пектиновые полисахариды, экстрагируемые данным способом, как и любым другим, представляют собой смесь полимергомологов с усреднёнными значениями молекулярной массы и физико-химических параметров. Для их последующего практического применения, а также для изучения структуры и свойств, необходимо включение в производственный процесс стадии фракционирования, зачастую представляющего собой достаточно сложную задачу. В динамическом режиме возможно объединить этапы гидролиз-экстракции и разделения экстракта на компоненты, отличающиеся по физико-химическим параметрам. Гидролизат при этом разделяют на восемь фракций, последовательно собирая раствор, выделяющийся из экстракционной колонки, в отдельные ёмкости. Из полученных фракций, в свою очередь, выделяют МГ, ПВ и ОС по описанной выше методике.

Установлено, что вне зависимости от природы сырья, закономерности процесса фракционирования остаются неизменными. В начале процесса экстрагируются вещества с сетчатой структурой – МГ, в кинетике выхода которых наблюдается максимум, приходящийся на третью фракцию для всех видов сырья (рис. 10). В области снижения выхода МГ происходит резкое увеличение экстрагирования полимеров с разветвленной структурой – ПВ, выход которых стабилизируется в 5-8 фракциях, после чего возрастает выход линейных полимеров – олигосахаридов. Изменение содержания звеньев галактуроновой кислоты, степени её этерификации и характеристической вязкости также проходят через максимум (рис. 11-13, табл. 8).

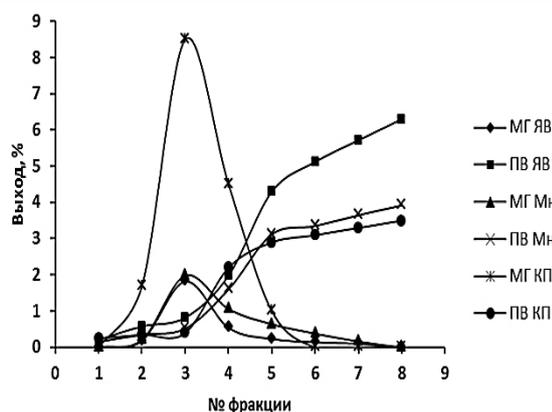


Рисунок 10 - Содержание МГ, ПВ и ОС во фракциях ПП.

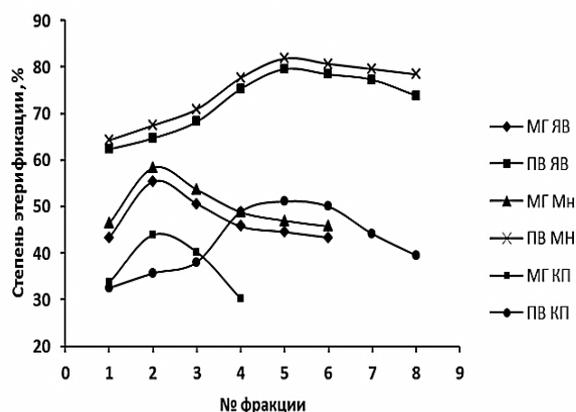


Рисунок 11 - Степень этерификации фракций МГ и ПВ и ОС.

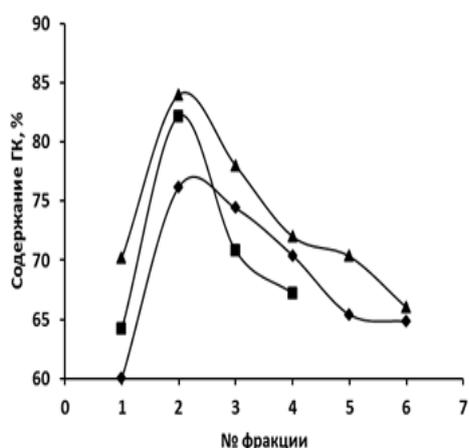


Рисунок 12 - Содержание звеньев галактуроновой кислоты во фракциях микрогеля.

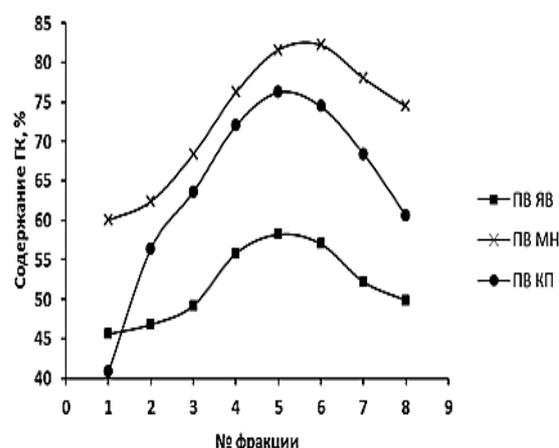


Рисунок 13 - Содержание звеньев галактуроновой кислоты во фракциях пектиновых веществ.

Таблица 8 - Значение характеристической вязкости фракций ПВ и МГ

Сырьё	Полисахарид	Фракция							
		1	2	3	4	5	6	7	8
КП	ПВ	0,74	0,83	1,12	1,65	1,86	1,80	1,72	1,30
	МГ	0,00	2,56	6,30	5,50	4,10	0,00	0,00	0,00
ЯВ	ПВ	1,17	1,88	2,38	3,10	4,10	3,80	3,50	2,70
	МГ	0,00	2,40	4,80	4,60	4,00	3,20	2,70	0,00
Мн	ПВ	1,30	1,94	2,45	3,80	4,50	4,30	4,00	2,85
	МГ	0,00	2,80	5,20	5,00	4,60	3,40	2,90	0,00

Максимальное значение СЭ, характеристической вязкости и содержание ГК в МГ наблюдается в 3,4 и 5-й фракциях, в ПВ – в 4,5,6 и 7-й. Таким образом, при непрерывном фракционировании удастся селективно отделять фракции, обогащенные звеньями ГК с высокой молекулярной массой, от сопутствующих низкомолекулярных фракций.

Несмотря на идентичность закономерностей протекания гидролиз-экстракции для всех видов сырья, для корзинки подсолнечника характерен высокий выход МГ. Это связано с тем, что в КП содержится большое количество ионов кальция, затрудняющих извлечение целевых продуктов из подсолнечника и требующих при гидролиз-экстракции воздействия высокой температуры, сильных кислот в течение длительного времени. Способом оптимизировать процесс получения пектиновых полисахаридов из КП является предварительная обработка исходного сырья. Обработка осуществляется в экстракционной колонке при комнатной температуре. В качестве реагента возможно использовать растворы кислот, солей щелочных металлов, хелатных агентов. Например, при обработке 3 М раствором хлорида натрия удаётся удалить около 50% кальция.

При последующей гидролиз-экстракции наибольший выход МГ наблюдается, как и следовало ожидать, для образцов КП без предварительной обработки раствором NaCl. После обработки исходного сырья раствором NaCl, выход МГ закономерно уменьшается, а выход ПВ увеличивается (рис. 14).

Фракции олигосахаридов представляют собой низкомолекулярные компоненты с низким содержанием звеньев ГК, поэтому для расчёта кинетических параметров процесса распада протопектина в динамическом режиме, обработка результатов проводилась без учёта содержания ОС. При этом первоначальное содержание ПП в КП принимается равным суммарному количеству фракций МГ и ПВ (рис. 14) после полного завершения процесса распада. Динамика выхода фракций была пересчитана на содержание остатков ГК ($n(\text{ГК})$) на единицу исходной массы КП. Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению скорости химической реакции, протекающей в потоке:

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

Если обозначить $n_o x = Z$ и $-n_o \ln(1 - x) = Y$, то уравнение (9) будет описывать прямую линию с отрезком на оси ординат $-k(PV/\beta RT)$ и тангенсом угла φ наклона $\text{tg} \varphi = (1 + \beta) / \beta$, что позволяет оценить величины β и k .

Взаимосвязь параметров Z и Y для корзинки подсолнечника до и после обработки NaCl, а также при различной температуре процесса гидролиз-экстракции хорошо описывается уравнениями прямой линии с коэффициентом корреляции, близким к единице, что доказывает применимость уравнения (9) для описания процесса распада протопектина корзинки подсолнечника в режиме динамики. Используя полученные данные, были рассчитаны соответствующие значения β и k (табл. 9).

Таблица 9 - Параметры уравнения (9) для распада протопектина*

Параметры уравнения	C(NaCl), М				Т, °С			
	0	1	2	3	60	70	85	95
β	-5,089	-3,236	-9,217	-8,696	-17,4216	-12,7065	-5,65931	-6,38162
k	12,090	11,280	4,380	6,360	0,78996	1,631997	4,275998	3,597375

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

Экспериментальные данные свидетельствуют о последовательности реакции распада протопектина с образованием водонабухающего микрогеля, как промежуточного соединения. В связи с этим интересна оценка кинетических параметров процесса на основе последовательной реакции, протекающей в потоке растворителя. Для этого гидролиз-экстракцию ПП проводили, варьируя температуру процесса от 60 до 95°С. При различной температуре, во всех случаях, зависимость суммарного выхода МГ и ПВ носит экстремальный характер, аналогичный представленному на рисунке 14. С увеличением температуры область максимума смещается в сторону начала оси координат, а значение выхода возрастает. Обработку экспериментальных данных по распаду ПП можно провести согласно уравнению последовательной необратимой реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), протекающей в потоке в следующем виде:

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

По данному уравнению, можно вычислить константу скорости первой реакции (k_1). Константу скорости второй реакции (k_2) из следующего уравнения:

$$K = k_2 \mathcal{G}_1 / k_1 \mathcal{G}_2 \quad (11)$$

Из графика зависимости параметров Z и U от величины K (рис. 15), видно, что при всех значениях температуры наблюдается пересечение кривых Z и U, причем, с ростом температуры гидролиза эти точки смещаются в область начала координат. Кривые достигают предела при температуре 85°С (рис. 15).

В качестве примера в таблице 10 приводятся численные значения параметров расчета констант k_1 и k_2 по уравнению (10) и (11) для каталитического распада протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме при 85°С. Аналогичным образом были определены величины k_1 и k_2 при других значениях температуры. В то же время, в зависимости от объёма выхода фракций, константы k_1 и k_2 не остаются постоянными, а изменяются по закономерности, схожей с выходами фракций МГ и ПВ. Это даёт основание более подробно анализировать процессы, происходящие в пределах отдельной фракции в зависимости от температуры с расчетом энергии активации.

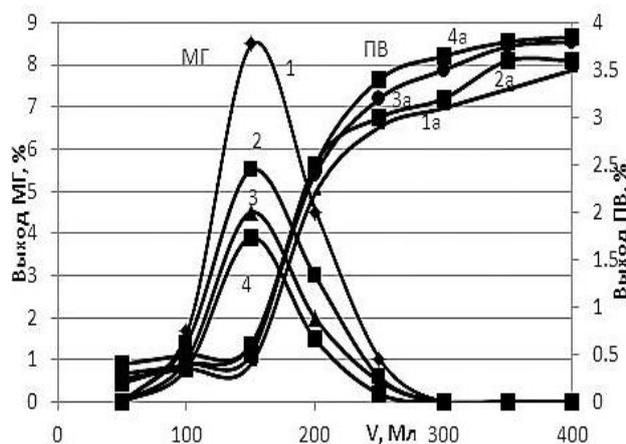


Рисунок 14 - Выход фракций микрогеля (1-4) и пектиновых веществ (1а-4а) для необработанных КП (1,1а) и КП, обработанных растворами NaCl: 1М (2,2а), 2М (3,3а) и 3М (4,4а).

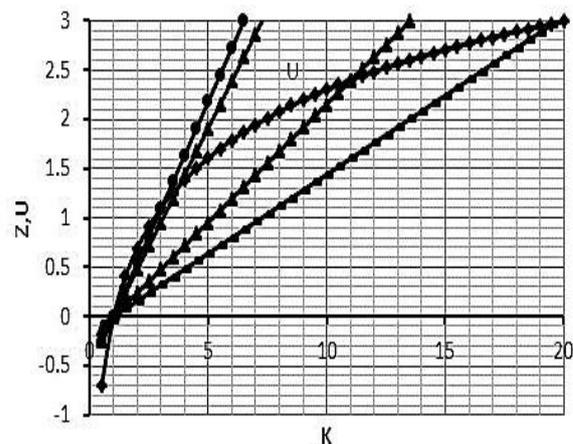


Рисунок 15 - Зависимость параметров Z и U от величины K для реакции распада протопектина при 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°C (4).

Константы скорости распада протопектина в динамическом режиме рассчитывали по уравнению (9), в области температур от 60 до 95°C, по данным суммарного выхода МГ и ПВ во фракциях и использовали для расчёта значений энергии активации процесса распада протопектина.

Таблица 10 - Значения параметров уравнений (9, 14) для расчёта констант k_1 и k_2

V, мл	x	v_1	v_2	A	B	C	$\Sigma(A+B+C)$	k_1	k_2
50	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000	-0,0088	0,0000	-0,0089	0,7103	-
100	0,0561	0,0475	0,0086	-0,0010	-0,1134	0,0021	-0,1124	8,9868	0,5426
150	0,3153	0,3042	0,0111	-0,0084	-0,7160	0,0663	-0,6580	52,6251	0,1092
200	0,2077	0,1387	0,0690	-0,0321	-0,4012	0,0117	-0,4216	33,7181	1,4915
250	0,1255	0,0293	0,0962	-0,0258	-0,2184	-0,0074	-0,2516	20,1197	9,8652
300	0,1004	0,0000	0,1004	-0,0213	-0,1706	-0,0091	-0,2009	16,0698	-
350	0,0983	0,0000	0,0983	-0,0203	-0,1676	-0,0087	-0,1966	15,7265	-
400	0,0923	0,0000	0,0923	-0,0179	-0,1591	-0,0078	-0,1848	14,7763	-

График зависимости величин $\ln k$ от $1/T$ хорошо описывается корреляционным уравнением $\ln k = -8054,5(1/T) + 23,948$ ($R^2 = 0,9998$), что позволило оценить величину $(-E/R) = -8054,5$ и энергию активации процесса распада ПП, равную $E_a = 66,97$ Кдж/моль. Значения констант k_1 и k_2 при различной температуре для фракций 100-400 мл (табл. 11, 12), в зависимости от объёма выхода значительно отличаются (особенно k_2) друг от друга. Для понимания столь существенного различия величин k_1 и k_2 , обработку экспериментальных данных проводили в пределах каждой фракции.

Таблица 11 - Константы k_1 для последовательной реакции распада ПП

Т°С	V, мл								
	100	150	200	250	300	350	400	СРЗ	СРОТК
60	0,705	1,106	2,399	7,319	7,257	6,604	5,352	4,39	2,56
70	1,004	3,727	11,19	8,438	7,266	6,53	5,298	6,21	2,46
85	8,987	52,625	33,718	20,12	16,07	15,726	14,776	23,15	11,44
95	6,038	37,698	24,403	15,486	11,049	9,108	7,288	15,87	8,68

Таблица 12 - Константы k_2 для последовательной реакции распада ПП

Т°С	V, мл								
	100	150	200	250	300	350	400	СРЗ	СРОТК
60	8,994	14,349	8,797	4,893	14,359	26,921	55,686	19,14	12,66
70	7,779	2,675	2,862	10,640	22,573	32,543	53,433	18,93	14,79
85	0,543	0,109	1,492	9,865	-	-	-	3	3,43
95	1,08	0,27	2,526	7,586	34,904	-	-	9,27	10,25

Численные значения k_1 и k_2 для каждой температуры были использованы для расчета энергии активации процесса с использованием уравнения Аррениуса. График зависимости величин $\ln k_1$ от $1/T$, для различных фракций, хорошо описывается корреляционным уравнением прямой линии при коэффициенте корреляции от 0,900 до 0,998. Значения энергии активации распада МГ на ПВ, рассчитанные по k_2 , относительно хуже укладываются в прямолинейную зависимость $\ln k_2$ от $1/T$.

Полученные данные позволили оценить энергию активации процесса последовательного распада протопектина. Энергия активации первой реакции в области выхода фракций от 100 до 200 мл практически постоянна и составляет $102,97 \pm 0,74$ Кдж/моль, после чего резко уменьшается и в области 250-400 мл стабилизируется, принимая значение $11,02 \pm 1,43$ Кдж/моль. Что касается второй реакции, численные значения константы k_2 и энергии активации, имеют сильный разброс. Расчет величин $E(k_2)$ для второй реакции даёт значение - $14,95 \pm 6,31$ Кдж/моль.

Таким образом, процесс распада ПП в потоке гидролизующего раствора протекает, как усреднённая химическая реакция разрушения ковалентной связи остатков компонентов ПП с клеточной стенкой растения, включая связи со звеньями ГК, ионные связи карбоксильной группы с ионами кальция. Этот процесс протекает в самом начале гидролиз-экстракции в динамике и завершается получением продуктов распада в виде высокомолекулярных и сетчатых полимеров, с энергией активации $102,97 \pm 0,74$ Кдж/моль. Последующий процесс, по видимому, является диффузией компонентов распада (набухшего микрогеля) из

зоны реакции в поток гидролизующего раствора, с энергией активации $11,02 \pm 1,43$ Кдж/моль. Численные значения k и k_1 несомненно, свидетельствуют об идентичности их физического смысла.

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

Выход пектиновых веществ и олигосахаридов при гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления увеличивается с ростом продолжительности процесса для всех исследованных видов сырья, стабилизируясь в области 7-10 мин. Экстремальная кинетика выхода микрогеля, характерная для процесса гидролиз-экстракции в статическом режиме при атмосферном давлении и температуре 85°C (низкотемпературный процесс), практически исчезает, за исключением корзинки подсолнечника и тыквы (рис. 16). Для них закономерность выхода МГ остается аналогичной по форме низкотемпературному процессу, но снижается по величине выхода. Важным является также то, что качество получаемых пектиновых веществ, судя по содержанию ГК, получается достаточно высоким (табл. 3). С увеличением продолжительности процесса содержание ГК увеличивается, достигая максимума при 7-и минутном гидролизе. СЭ при этом не претерпевает значительных изменений.

Отсутствие максимума на графике кинетики реакции получения микрогеля может быть связано не с изменением при высокой температуре и давлении механизма последовательной реакции, характерного для низкотемпературного процесса, а с ускорением реакции и смещением максимума в начальную область выхода МГ. Исходя из этого данные, представленные на рисунке 16, не являются свидетельством отсутствия максимума в кинетике выхода МГ, а, наоборот, подтверждают его наличие, в виде его правого крыла. Это означает, что константа скорости последовательного распада МГ на ПВ и ОС при высокой температуре и давлении резко возрастает, по сравнению со скоростью распада протопектина на микрогель. К тому же, небольшой выход МГ (в области 0-5%, без учета КП и тыквы) дает основание рассмотреть процесс распада ПП, не в виде последовательной реакции ПП-МГ-ПВ, а в виде параллельной реакции распада протопектина на ПВ и ОС.

Действительно, как видно из рисунка 17, удельная скорость распада протопектина изученных растительных материалов на МГ ($k(\text{МГ})$) намного меньше, чем соответствующий параметр распада ПП на ПВ ($k(\text{ПВ})$) и ОС ($k(\text{ОС})$). Среди изученных объектов наибольшее значение величины $k(\text{МГ})$ наблюдается для корзинки подсолнечника. Это естественно, поскольку из-за высокой концентрации ионов кальция в составе МГ КП, пектиновые цепи являются более

сшитыми, по сравнению с другими объектами, и последующий распад МГ КП на соответствующие компоненты становится затруднительным.

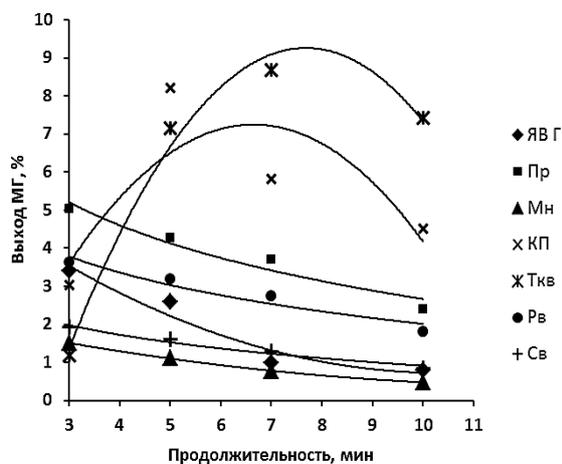


Рисунок 16 - Кинетика выхода МГ при $T=120^{\circ}\text{C}$ и $P=1,5$ атм.

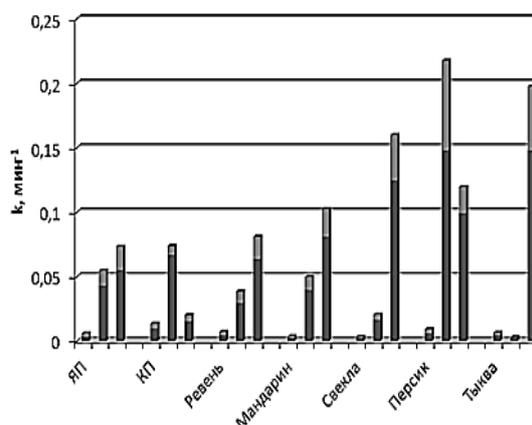


Рисунок 17 - Кинетика распада ПП на МГ, ПВ и ОС.

Сравнивая величины $k(\text{MГ})$, $k(\text{ПВ})$ и $k(\text{ОС})$ между собой, можно прийти к заключению, что в условиях высокотемпературного гидролиза различных видов растительного сырья наиболее оптимальное соотношение компонентов достигается для корзинки подсолнечника (максимум выхода пектиновых веществ при минимальном содержании микрогеля и олигосахаридов) и наихудшее – при распаде протопектина тыквы (наибольшее количество ОС при практически полном отсутствии фракций МГ и ПВ).

Исходя из этого, кинетические параметры распада протопектина корзинки подсолнечника при изменении давления и фиксированной температуры (120°C) можно проанализировать на основе кинетики последовательной реакции ПП-МГ-ПВ. В таблице 13 представлена зависимость констант k_1 и k_2 от давления.

Таблица 13 - Зависимость констант последовательного распада протопектина на МГ и ПВ

Р, атм.	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
1,5	0,0534	0,4967
2,0	0,0417	0,5385
3,0	0,0295	0,5530

Зависимость скорости химической реакции от давления в жидком состоянии, к которому можно отнести набухшие в воде частицы корзинки подсолнечника, можно описать на основе теории Эванса-Поляни, в рамках модели

свободного объёма, как объёмно-активированного процесса. Согласно этому представлению, при образовании активированного комплекса, исходный объём молекулы V_0 изменяется на величину объёма активации ΔV^\ddagger . Для реакции в жидком состоянии, в растворах:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}, \quad (12)$$

где p - внешнее давление, R - универсальная газовая постоянная.

На основании данных таблицы, рассчитаны значения $\text{Ln}k_1$ и его производных от давления, а также, используя уравнение (12), рассчитаны величины ΔV^\ddagger при различном давлении. Изменение величины $\text{Ln}k_1$ от давления, вопреки предсказаниям теории Эванса-Поляни (уравнение (12)), не является линейным, а описывается уравнением второго порядка $\text{Ln}k_1 = 0,1002P^2 - 0,8475P - 1,8836$, при коэффициенте корреляции, равной единице. В данном случае важным является то, что зависимость $d\text{Ln}k_1/dP$ от давления является линейной и описывается уравнением $d\text{Ln}k_1/dP = 0,2004P - 0,8475$ при $R^2 = 1$, что позволило рассчитать величину объёма активации (ΔV^\ddagger), равную $-22,34$, $-19,40$ и $-13,51$ см³/г-сырья при давлении 1,5, 2,0 и 3,0 атм, соответственно. Полученные значения являются высокими и, скорее всего, свидетельствуют о наличии достаточно большого активационного объёма при протекании реакции распада ПП в парах воды.

Таким образом, экспериментальные данные по распаду протопектина растительной клетки при высокой температуре и давлении свидетельствуют о значительном ускорении процесса получения высококачественных пектиновых веществ по сравнению с традиционными методами и возможностью оптимизации процесса в сторону увеличения выхода целевого продукта для выбранного вида растительного сырья.

5. Математическое моделирование процесса получения пектиновых полисахаридов

Для того чтобы оценить влияние различных факторов на отдельные стадии процесса гидролиз-экстракции и их совокупное действие в целом, необходимо выразить эти зависимости с помощью математических моделей, которые позволят рассчитать параметры процесса и найти оптимальные режимы его проведения.

Эффективность гидролиз-экстракции зависит от ряда внешних параметров: температуры, давления, продолжительности процесса и т.д. На основе накопленных экспериментальных данных построена полнофакторная математическая модель «ПЕКТИН». В качестве модели влияния любого параметра гидролиза выбран полином вида: $y = \sum_{k=0}^5 (\sum_{m=0}^5 (\sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n) P^m) t^k$, где $m = \overline{0,5}$

Для определения коэффициентов применены системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) (15, 19, 23). Для каждой пары переменных методом наименьших квадратов, используя функционалы точности (14, 17, 21), найдено множество коэффициентов, общее количество которых составило 385 (табл. 14-16).

$$1. y_{ij} = \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t^k, \quad (13)$$

где: $i = \overline{1,4}$ – номер варианта температуры, $T = (100, 120, 130, 140)$;

$j = \overline{1,3}$ – номер варианта давления, $P = (1,5; 2; 3)$;

$k = \overline{0,5}$ – индексы коэффициентов модели (1);

переменная t – продолжительность процесса гидролиза, принимает значения из заданного множества вариантов - $t \in (3,5,7,10)$.

$$J_{ij} = \sum_{q=1}^4 \left(y_{ij}^{(q)*} - \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t_q^k \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } a_{jk}^{(i)}, \quad (14)$$

где индекс q – номер варианта продолжительности гидролиза $q = \overline{1,4}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j0}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j0}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j1}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j1}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j2}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j2}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j5}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_{1q} \cdot \frac{\partial F_q}{\partial a_{j5}^{(i)}} = \sum_{q=1}^4 F_q \cdot t_q^5 = 0 \end{array} \right. \quad (15)$$

где $F_q = \left(y_{ij}^{(q)*} - \sum_{k=0}^5 a_{jk}^{(i)} t_q^k \right)^2$.

$$2. a_k^i = \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P^m. \quad (16)$$

$$J_{ik} = \sum_{j=1}^3 \left(a_{km}^{(i)*} - \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P_j^m \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } \alpha_{km}^{(i)}. \quad (17)$$

$$F_j = \left(a_{jk}^{(i)*} - \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P_j^m \right)^2, \quad (18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k0}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k0}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j = 0 \\ \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k1}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k1}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j = 0 \\ \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k2}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \alpha_{k2}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{ij}}{\partial a_{j5}^{(i)}} \frac{\partial J_{ik}}{\partial \alpha_{k5}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot \frac{\partial F_j}{\partial a_{j5}^{(i)}} = \sum_{j=1}^3 F_j \cdot P_j^5 = 0 \end{array} \right. \quad (19)$$

$$3. \alpha_{km}^i = \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T^n. \quad (20)$$

$$J_{km} = \sum_{i=1}^4 \left(\alpha_{km}^{(i)*} - \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right)^2 \rightarrow \min \text{ по коэффициентам } \beta_{mn}^{(k)}. \quad (21)$$

$$F_i = \left(\alpha_{km}^{(i)*} - \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T_i^n \right)^2, \quad (22)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m0}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m0}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m1}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m1}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m2}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m2}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i^2 = 0 \\ \frac{\partial J_{km}}{\partial \beta_{m5}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot \frac{\partial F_i}{\partial \beta_{m5}^{(k)}} = \sum_{i=1}^4 F_i \cdot T_i^5 = 0 \end{cases} \quad (23)$$

Таблица 14 – Коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$, определённые решением СЛАУ (15)

	P ₁	P ₁	P ₁	Коэффициенты $\{a_{jk}^{(i)}\}$		
T ₁	y ₁₁	y ₁₂	y ₁₃	$\{a_{1k}^{(1)}\}$	$\{a_{2k}^{(1)}\}$	$\{a_{3k}^{(1)}\}$
T ₂	y ₂₁	y ₂₂	y ₂₃	$\{a_{jk}^{(2)}\}$	$\{a_{jk}^{(2)}\}$	$\{a_{jk}^{(2)}\}$
T ₃	y ₃₁	y ₃₂	y ₃₃	$\{a_{1k}^{(3)}\}$	$\{a_{1k}^{(3)}\}$	$\{a_{1k}^{(3)}\}$
T ₄	y ₄₁	y ₄₂	y ₄₃	$\{a_{1k}^{(4)}\}$	$\{a_{1k}^{(4)}\}$	$\{a_{1k}^{(4)}\}$

Таблица 15 - Коэффициенты $\alpha_{km}^i = \sum_{n=0}^5 \beta_{mn}^{(k)} T^n$, определённые решением СЛАУ (19)

T ₁	a_k^1	$\alpha_{k0}^{(1)}$	$\alpha_{k1}^{(1)}$	$\alpha_{k2}^{(1)}$	$\alpha_{k3}^{(1)}$	$\alpha_{k4}^{(1)}$	$\alpha_{k5}^{(1)}$
T ₂	a_k^2	$\alpha_{k0}^{(2)}$	$\alpha_{k1}^{(2)}$	$\alpha_{k2}^{(2)}$	$\alpha_{k3}^{(2)}$	$\alpha_{k4}^{(2)}$	$\alpha_{k5}^{(2)}$
T ₃	a_k^3	$\alpha_{k0}^{(3)}$	$\alpha_{k1}^{(3)}$	$\alpha_{k2}^{(3)}$	$\alpha_{k3}^{(3)}$	$\alpha_{k4}^{(3)}$	$\alpha_{k5}^{(3)}$
T ₄	a_k^4	$\alpha_{k0}^{(4)}$	$\alpha_{k1}^{(4)}$	$\alpha_{k2}^{(4)}$	$\alpha_{k3}^{(4)}$	$\alpha_{k4}^{(4)}$	$\alpha_{k5}^{(4)}$

Таблица 16 - Коэффициенты $a_k^i = \sum_{m=0}^5 \alpha_{km}^{(i)} P^m$, определённые решением СЛАУ (23)

α_{k0}	$\beta_{00}^{(k)}$	$\beta_{01}^{(k)}$	$\beta_{02}^{(k)}$	$\beta_{03}^{(k)}$	$\beta_{04}^{(k)}$	$\beta_{05}^{(k)}$
α_{k1}	$\beta_{10}^{(k)}$	$\beta_{11}^{(k)}$	$\beta_{12}^{(k)}$	$\beta_{13}^{(k)}$	$\beta_{14}^{(k)}$	$\beta_{15}^{(k)}$
α_{k2}	$\beta_{20}^{(k)}$	$\beta_{21}^{(k)}$	$\beta_{22}^{(k)}$	$\beta_{23}^{(k)}$	$\beta_{24}^{(k)}$	$\beta_{25}^{(k)}$
α_{k3}	$\beta_{30}^{(k)}$	$\beta_{31}^{(k)}$	$\beta_{32}^{(k)}$	$\beta_{33}^{(k)}$	$\beta_{34}^{(k)}$	$\beta_{35}^{(k)}$
α_{k4}	$\beta_{40}^{(k)}$	$\beta_{41}^{(k)}$	$\beta_{42}^{(k)}$	$\beta_{43}^{(k)}$	$\beta_{44}^{(k)}$	$\beta_{45}^{(k)}$
α_{k5}	$\beta_{50}^{(k)}$	$\beta_{51}^{(k)}$	$\beta_{52}^{(k)}$	$\beta_{53}^{(k)}$	$\beta_{54}^{(k)}$	$\beta_{55}^{(k)}$

Данная математическая модель легла в основу разработанного программного обеспечения «РЕКТИNI.exe», позволяющего на стадии проектирования выявить оптимальные условия и направить процесс получения пектина в сторону увеличения выхода и оптимизации качества.

6. Практическое применение пектиновых полисахаридов

Сорбционная способность пектиновых полисахаридов по отношению к тяжелым металлам. В условиях *in vitro* была изучена сорбционная способность продуктов распада протопектина, полученных по разработанным технологиям по отношению к ионам тяжёлых металлов. Были выбраны образцы микрогеля и пектиновых веществ, характеристики которых представлены в таблице 17.

Таблица 17 - Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов

Параметры	ПВ-КП	ПВ-КП (обр.)	ПВ-ЯВ	ПВ-Пр	МГ-КП	МГ-КП (обр.)	МГ-ЯВ	МГ-Пр
ГК, %	62,0	75,0	49,8	65,3	66,6	78,6	60,0	72,0
СЭ, %	41,9	50,0	71,6	94,9	25,9	46,9	44,4	52,0
Ca ²⁺ , %	1,3	0,3	0,3	0,3	4,3	2,5	3,0	1,0
S, г/г	35,9	47,0	56,7	58,9	21,2	47,2	39,0	43,5

Экспериментальные данные были обработаны при помощи уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха, параметры которых, на примере свинца, представлены в таблице 18. Установлено, что процесс сорбции протекает согласно модели Лэнгмюра. В целом, все образцы МГ и ПВ обладали большей сорбционной активностью по сравнению с активированным углем, за исключением пектиновых веществ персика, что объясняется высоким значением степени этерификации данного образца (94,94%). Свинцевсвязывающая активность МГ всех сырьевых источников значительно превышает таковую ПВ. Наибольшую сорбционную способность показали микрогель и пектиновые вещества корзинки подсолнечника. При этом, коэффициенты прочности образовавшихся связей и аффинитета, а также интенсивность процесса сорбции МГ и ПВ КП значительно выше аналогичных показателей МГ и ПВ других сырьевых источников, что еще раз подтверждает их высокую сорбционную активность.

Далее, оценку металлсвязывающей способности пектиновых полисахаридов проводили в условиях *in vivo* на модели энтеральной свинцовой интоксикации у крыс. Для исследования были выбраны образцы микрогеля и пектиновых веществ обработанных и необработанных корзинок подсолнечника, как про-

явивших наибольшую сорбционную способность по отношению к ионам свинца в условиях *in vitro*. А также пектиновые вещества яблочных выжимок, обладающие примерно одинаковой сорбционной ёмкостью с препаратами сравнения.

Эксперименты проводили на белых крысах с массой тела 150-200 г. Животных разделяли на группы в соответствии с изучаемыми полисахаридами. Контрольная группа получала обычную диету. Второй группе энтерально вводили ацетат свинца в дозе 50 г/кг массы тела один раз в сутки. Опытным группам за 40-60 мин до введения ацетата свинца вводили один из исследуемых образцов в дозах 0,1 г/кг или 0,5 г/кг массы тела.

Таблица 18 - Коэффициенты связывания ионов свинца МГ и ПВ

Образец	Уравнение Лэнгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	B	q _{max} , мг/г	R ²	KF	n	R ²
МГ-КП	0,2074	688,81	0,9988	10,00	3,09	0,9589
МГ-КП (обр.)	0,2490	803,32	0,999	12,59	3,64	0,8230
МГ-ЯВ	0,0255	653,707	0,9989	10,00	2,704	0,9601
МГ-Пр	0,014	359,12	0,998	7,94	3,02	0,9720
ПВ-КП	0,0205	487,67	0,998	10,00	1,68	0,9430
ПВ-КП (обр.)	0,0262	545,181	0,999	10,00	3,00	0,9489
ПВ-ЯВ	0,0064	312,01	0,998	3,16	3,10	0,9750
ПВ-Пр	0,0005	210,09	0,999	3,16	1,60	0,9670
Актив. уголь	0,0033	231,75	0,997	2,51	1,07	0,9770

Установлено, что применение пектиновых полисахаридов, за исключением ПВ яблочных выжимок способствует дозозависимому уменьшению количества депонированного свинца в бедренной кости, печени, почках и сердце экспериментальных животных. Так, применение образцов микрогеля в дозе 0,5 г/кг приводит к двукратному уменьшению накоплению свинца во внутренних органах, по сравнению с дозой 0,1 г/кг. Препараты сравнения не оказали значительного влияния на абсорбцию свинца в кишечнике крыс (табл. 19).

Гепатопротекторное действие пектиновых полисахаридов. В условиях *in vitro* исследована сорбционная способность пектиновых полисахаридов, полученных по разработанной технологии, по отношению к билирубину. Установлено, что максимальной связывающей активностью обладают микрогель и пектиновые вещества корзинки подсолнечника. Далее, на модели экспериментального поражения печени, вызванного введением четырёххлористого углерода, была проведена оценка гепатопротекторного действия продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника. Образцы растворимых (ПВ-КП) и водонабухающих (МГ-КП) пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника вводили экспериментальным животным в дозах от 10 до 250 мг/кг. Установле-

но, что введение пектиновых веществ и микрогеля в дозе 10 мг/кг массы тела не влияет на биохимические показатели в сыворотке крови. Увеличение дозы от 50 до 250 мг/кг привело к дозозависимому уменьшению активности аланинаминотрансферазы (АЛТ) и аспартатаминотрансферазы (АСТ), а также уровня общего и прямого билирубина (табл. 20).

Таблица 19 - Содержание свинца в органах животных, получавших МГ и ПВ (0,1 г/кг/сут в течение 18 суток и 0,5 г/кг/сут в течение 21 суток)

Группа животных	Концентрация свинца (мкг/г сухой массы)							
	Бедренная кость		Печень		Почки		Сердце	
	0,1 г/кг/сут	0,5 г/кг/сут	0,1 г/кг/сут	0,5 г/кг/сут	0,1 г/кг/сут	0,5 г/кг/сут	0,1 г/кг/сут	0,5 г/кг/сут
Контроль	32,6±5,8	37,4±5,1	2,9±1,2	3,7±0,5	9,3±0,6	10,2±2,9	7,5±0,8	9,7±1,2
Ацетат свинца	317,2±9,2	382,5±8,7	11,8±0,9	13,1±1,2	58,4±2,4	63,5±3,7	25,8±1,7	27,5±1,6
ПВ-КП (обр.)	301,8±6,1	183,1±5,4*	9,1±1,6*	8,5±1,4*	36,8±3,1*	31,7±1,5*	17,1±1,3*	15,8±1,4*
МГ-КП (обр.)	212,5±12,1*	125,1±7,2*	6,8±1,2*	6,1±1,1*	33,1±2,1*	21,4±1,6*	14,6±0,9*	10,3±1,1*
МГ-КП	236,5±9,8	137,3±11,5	7,3±0,7*	6,7±0,9*	34,6±1,8*	25,3±1,2*	15,2±1,5*	12,1±1,5*
ПВ-Яв	298,4±8,6	297,3±15,2	10,7±1,6	15,2±1,5	50,6±3,2	54,8±3,1	24,3±1,8	25,2±1,7
Полифепан	304,5±12,8	328,8±17,3	10,7±0,8	14,7±1,3	48,7±2,7	57,6±2,9	22,7±2,4	26,1±3,4
Актив.уголь	309,4±8,7	378,3±16,6	10,8±0,7	12,5±2,3	50,4±3,6	61,5±2,5	21,7±1,9	25,9±2,7

*Данные представлены в виде $M \pm SEM$, $P < 0,05$ в сравнении с группой «Ацетат свинца».

С целью оценки профилактического эффекта пектиновых полисахаридов, микрогель и пектиновые вещества корзинки подсолнечника вводили экспериментальным животным на протяжении 3 недель до тетрахлорметановой интоксикации. Установлено, что предварительное введение МГ и ПВ КП привело к меньшему повреждению печёночной ткани, на что указывала менее выраженная активность АЛТ и АСТ и низкий уровень билирубина.

После использования ПВ-КП в дозе 50 мг/кг активность АЛТ и АСТ в сыворотке крови была на 31,3 и 35,5% ниже. Концентрация общего билирубина уменьшилась при этом на 22,9, а прямого – на 22,3%. Предварительное введение МГ-КП в дозе 250 мг/кг привело к снижению активности АЛТ и АСТ на 74,16 и 74,21%, соответственно. Концентрация общего и прямого билирубина была на 63,5 и 58,4%, по сравнению с животными, получавшими CCl_4 . Введение минимального количества полисахаридов (10 мг/кг) не привело к значительному изменению исследуемых показателей.

Таким образом, водонабухающие и водорастворимые пектиновые полисахариды корзинки подсолнечника обладают выраженными дозозависимыми гепатопротекторными лечебными эффектами при экспериментальной тетрахлорметановой интоксикации. При этом наибольшая лечебная эффективность наблюдается после использования полисахаридов в максимальной дозе.

Таблица 20 - Эффект от введения МГ и ПВ КП на биохимические показатели в сыворотке крови экспериментальных животных

Сутки	Группа	АЛТ, Ед	АСТ, Ед	Билирубин	
				Общий, мкмоль/л	Прямой, мкмоль/л
7	Контроль	0,58±0,04	0,31±0,03	9,79±0,47	5,01±0,26
	СCL ₄	4,54±0,26*	2,95±0,12*	43,04±3,12*	19,02±0,94*
28	Контроль	0,62±0,03	0,41±0,02	10,95±1,19	5,67±0,24
	СCL ₄	3,98±0,21*	2,88±0,21*	48,83±3,17*	23,54±2,01*
	ПВ-КП, 10 мг/кг	3,98±0,39*	2,03±0,17*	41,11±3,12*	20,12±1,94*
	ПВ-КП, 50 мг/кг	3,02±0,23* ^a	1,89±0,19* ^a	39,75±2,86*	18,08±2,15*
	ПВ-КП, 250 мг/кг	1,85±0,18* ^c	0,72±0,52* ^c	18,03±2,05* ^c	9,42±1,17* ^c
	МГ-КП, 10 мг/кг	3,89±0,24*	3,01±0,15*	37,51±2,41*	24,02±1,31*
	МГ-КП, 50 мг/кг	2,08±0,12* ^a	1,34±0,14* ^a	29,74±2,92* ^a	13,52±2,07* ^a
	МГ-КП, 250 мг/кг	1,21±0,11* ^a	1,08±0,12* ^a	15,68±2,03* ^a	10,55±1,67* ^a

* - различие достоверно с группой контроль, $P < 0,001$;

^a - различие достоверно с группой СCL₄, $P < 0,05$;

^b - различие достоверно с группой СCL₄, $P < 0,01$;

^c - различие достоверно с группой СCL₄, $P < 0,001$; определенные посредством ANOVA теста с последующим проведением теста Tukey's.

На белых мышах при их алкоголизации исследовано алкопротекторное действие олигосахаридов, под которым подразумевается способность ингредиента, вводимого в рецептуру алкогольного напитка, устранять или ослаблять токсические эффекты этилового спирта. Раствор ОС вносили в этиловый спирт в необходимой концентрации и вводили экспериментальным животным. Установлено, что 10%-ная добавка олигосахаридов к этанолу приводит к увеличению латентного периода наркотического сна с 89 до 220 секунд. С увеличением концентрации ОС в растворе этанола латентный период увеличивается до 885 и

1635 секунд для 40%-ного и 60%-ного растворов олигосахаридов соответственно. В то же время, продолжительность наркотического сна сокращается с 54 минут до 47, 35 и 29 минут для растворов ОС с концентрацией 10, 40 и 60% соответственно. 10%-ная добавка олигосахаридов практически вдвое ускоряет выход мышей из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть алкогольной интоксикации с 37,7 до 29,2 баллов. Увеличение концентрации ОС закономерно увеличивает динамику выхода животных из состояния алкогольного опьянения и снижает тяжесть интоксикации (40% - 23,6 баллов, 60% - 18,9 баллов). Проведенные исследования показали, что олигосахариды обладают выраженной способностью дозозависимо ослаблять острое токсическое (наркотическое) действие этилового спирта у экспериментальных животных.

Таким образом, продукты распада протопектина с энтеросорбционными свойствами могут рассматриваться в качестве дополнительных средств в комплексном лечении заболеваний, сопровождающихся явлениями интоксикации.

7. Эффективность производства пектина из отходов пищевой промышленности

В результате проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема производства пектиновых полисахаридов (рис. 18).

Экономическая эффективность себестоимости производства 1 кг продукции, согласно расчетам, по сравнению с себестоимостью производства зарубежных аналогов (21 долл. США, а с учетом 20% разницы стоимости и себестоимости $21(1-0,2)=21 \times 0,8=16,8$ долл. США), составила:

- для пищевой промышленности – $16,8-7,33=9,47$ долл. США, т.е. $((9,47/16,8)100\%) = 56,4\%$;

- для фармацевтической промышленности – $16,8-6,95=9,85$ долл. США, т.е. $((9,85/16,8)100\%) = 58,6\%$.

Таким образом, эффективность производства 1 кг пектина на основе местного сырья по сравнению с зарубежными аналогами составляет: для пищевой промышленности 9,47 долл. США (у.е.), а для фармацевтической промышленности 9,85 долл. США (условной единицы - у.е.). Данный показатель дешевле, соответственно, на 56,4% и 58,6% чем продукция существующих зарубежных аналогов.

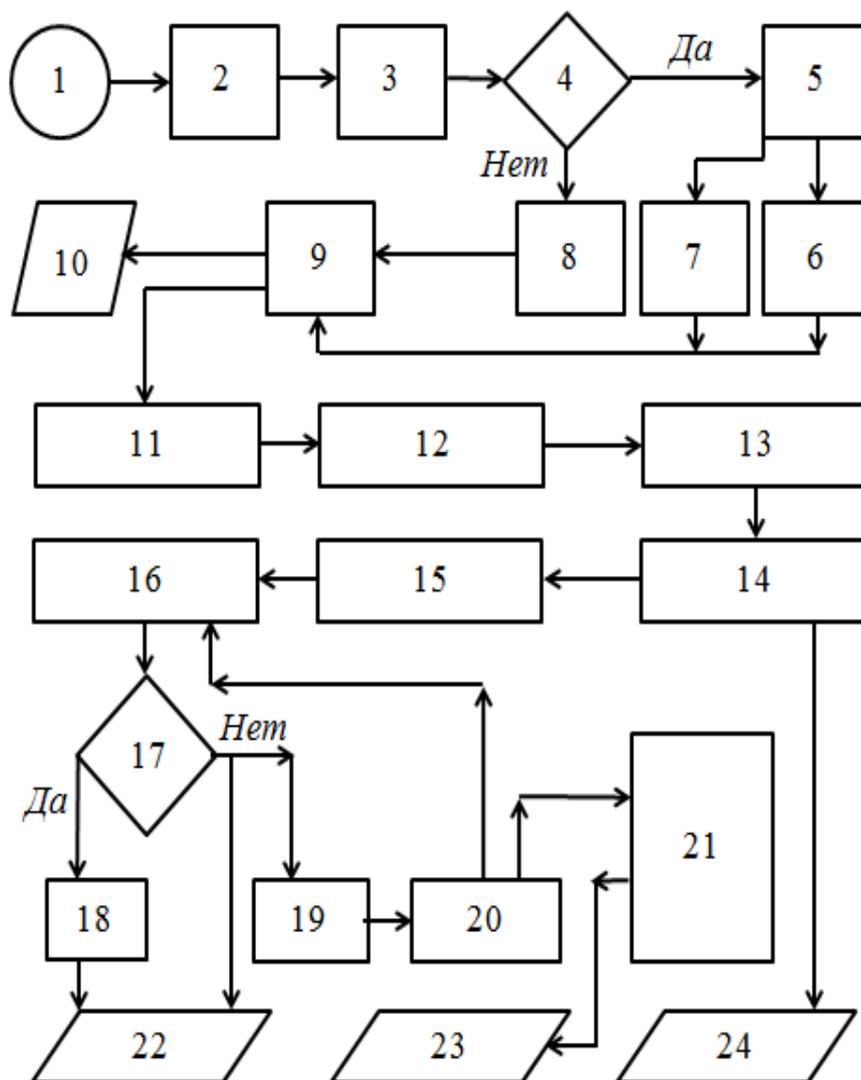


Рисунок 18 - Технологическая схема получения пектиновых полисахаридов.

1 - Сырьё; 2 - Высушивание сырья; 3 - Измельчение сырья; 4, 17 - Режимы (да – динамический, нет – статический, температура, давление); 5 – Набухание сырья; 6 – гидролиз-экстракция в динамическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, скорость потока 6 мл/мин., продолжительность 60 мин.); 7 - Гидролиз-экстракция под воздействием температуры и давления ($T=100-140^{\circ}\text{C}$, $P=1-3$ атм., гидромодуль 1:20, продолжительность 3-10 мин.); 8 - Гидролиз-экстракция в статическом режиме ($T=85^{\circ}\text{C}$, гидромодуль 1:20, продолжительность 60-80 мин., непрерывное перемешивание); 9 - Фильтрация; 10 – Клетчатка; 11 - Раствор-гидролизат; 12 - Нейтрализация до $\text{pH} = 3,5$; 13 – Нейтрализованный раствор-гидролизат; 14 – Центрифугирование при скорости 5000 об/мин; 15 - Центрифугат; 16 - Осаждение этанолом; 18 - Очистка 1%-ным солянокислым спиртом; 19 - Водно-спиртный раствор; 20 – Регенерация этанола; 21 - Упаривание водного раствора; 22 - Пектиновые вещества; 23 - Олигосахариды; 24 - Микрогель.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнено систематическое исследование распада протопектина (ПП) растительного сырья в статическом и динамическом режимах, а также под воздействием высокой температуры и давления, приводящего к получению новых классов водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных биополимеров, способных вступать в межмакромолекулярные реакции с ионогенными полимерами с образованием интерполиэлектролитных комплексов, с ионами металлов и органическими токсинами, и являющихся высокоэффективными нетоксичными средствами медицинского назначения.

2. Изучена кинетика распада ПП в режимах статики и динамики, под воздействием высокой температуры и давления при различной температуре, рН, а также продолжительности процесса гидролиз-экстракции и скорости потока элюанта. Рассчитаны значения констант распада связей в ПП и МГ, образованных остатками соответствующих моносахаридов в ПП и МГ, проведена количественная оценка энергии активации, что позволило выявить механизм распада протопектина.

3. Установлено, что распад протопектина, независимо от сырьевого источника и метода гидролиз-экстракции, протекает как последовательная реакция превращения ПП-МГ-ПВ-ОС. Выход микрогеля во всех случаях носит экстремальный характер. В динамическом режиме процесс разрушения ковалентной связи остатков ПП с клеточной стенкой растения, протекает в самом начале гидролиз-экстракции и завершается получением продуктов распада в виде высокомолекулярных водонабухающих сетчатых полимеров с кажущейся энергией активации $102,97 \pm 0,74$ кДж/моль. Последующий процесс протекает как диффузия компонентов из зоны реакции в поток гидролизующего раствора, с кажущейся энергией активации $11,02 \pm 1,43$ кДж/моль.

4. Установлен факт значительного ускорения процесса получения высококачественных водорастворимых пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления по сравнению с традиционными методами, на основе которого проведена оптимизация процесса в сторону увеличения выхода целевых продуктов для выбранного вида растительного сырья.

5. Доказана важная роль ионов кальция в стабилизации структуры сетчатых пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника. Установлено, что удаление ионов кальция приводит к интенсификации распада протопектина по связям, образованным неэтерифицированными остатками ГК, обеспечивая формирование компонентов с высоким содержанием этерифицированных звеньев

ГК и высокой сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов и билирубинину.

6. Разработана полнофакторная математическая модель и на ее основе создан пакет программного обеспечения, связывающего вид и выход целевых продуктов и параметров реактора, который может быть использован для налаживания промышленного производства микрогеля и пектиновых веществ при различных режимах.

7. На основе проведенных исследований и выявленных оптимальных параметров процессов распада протопектина, разработаны технологии получения пектиновых полисахаридов: а) в динамическом режиме; б) под воздействием высокой температуры и давления; в) непрерывного фракционирования продуктов распада ПП; г) предварительной обработки растительного сырья. Разработанные способы приводят к сокращению продолжительности процесса, исключают необходимость использования концентрированных кислот, улучшают качество целевых продуктов и снижают их себестоимость.

8. В условиях *in vitro* и *in vivo*, в сравнении с фармакопейными препаратами, в качестве нетоксичных и высокоэффективных средств медицинского назначения, при связывании ионов тяжелых металлов и билирубина, успешно проведено испытание применимости МГ и ПВ, полученных по разработанной технологии. Определено, что наибольшей активностью по отношению к сорбатам обладают водонабухающие пектиновые полисахариды.

9. Экономическая эффективность производства 1 кг пектина из местного сырья по отношению с зарубежными аналогами для пищевой промышленности составляет 9,47 у.е., а для фармацевтической промышленности 9,85 у.е., что соответственно на 56,4% и 58,6% дешевле, чем для зарубежных аналогов.

Основные положения диссертации опубликованы в:

- статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ:

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

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

3. Мухиддинов, З.К. Молекулярная масса пектинов, полученных в автоклаве / З.К. Мухиддинов, М.Л. Fishman, Р.М. Горшкова, А.С.Насриддинов, Д.Х. Халиков // Химический Журнал Казахстана: Специальный выпуск. -2008. - №21. - С.60-66.

4. Мухиддинов, З.К. Анализ ММР пектинов, полученных в автоклаве / З.К. Мухиддинов, М.Л. Fishman, Р.М. Горшкова, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков // Химический Журнал Казахстана: Специальный выпуск. -2008. -№21. - С.83-87.
5. Халиков, Д.Х. Влияние фонового электролита на гидролиз протопектина подсолнечника / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, Х.Х. Авлоев, Х. Тешаев // Химия природных соединений. - 2002. -№2. - С.118-120.
6. Шарифова, З.Б. Характеристика микрокапсул, полученных на основе яблочного пектина и лактоглобулинов молочной сыворотки / З.Б. Шарифова, С.Р. Усманова, З.К. Мухиддинов, Д.Т. Бобокалонов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. - №2 (135). - С. 72-77.
7. Горшкова, Р.М. Пищевые волокна растительного сырья Республики Таджикистан / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков, С. Халикова, А.С. Насриддинов, А.С. Джонмуродов // Здравоохранение Таджикистана. - 2009. - №3(303). - С.14-17.
8. Горшкова, Р.М. Полисахариды ревеня скального (*Rheumrpestre*) / Р.М. Горшкова, А.С. Насриддинов, З.К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков, С. Халикова, Х.И. Тешаев // Известия ВУЗов РФ: Серия «Химия и химическая технология». - 2010. - Т.53. -№ 6. - С.87-90.
9. Горшкова, Р.М. Сравнительное исследование процесса гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, Х.К. Махкамов, А.С. Джонмуродов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Вестник Таджикского технического университета. - 2010. - №3 (11) - С. 55-60.
10. Горшкова, Р.М. Влияние давления и температуры на выход и свойства пектиновых веществ, полученных из различного растительного сырья / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, А.С. Насриддинов, М.В. Валиев, С. Халикова, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2010. -№4(141). - С.45-50.
11. Горшкова, Р.М. Статический и динамический режимы кислотного гидролиза протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2010. - №3(140). - С.69-75.
12. Мухиддинов, З.К. Влияние продолжительности процесса на выход и параметры яблочного пектина при быстрой экстракции / З.К. Мухиддинов, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев, С. Халикова, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков, М.Л. Fishman // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. –Т.53. -№8. - С.617-621.
13. Горшкова, Р.М. Влияние продолжительности процесса быстрой экстракции на распад протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухиддинов, М.В. Валиев, С. Халикова, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков, М.Л. Fishman // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т.53. -№9. - С.701-706.

14. Джонмуродов, А.С. Концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов на полупромышленной диа- ультрафильтрационной установке / А.С. Джонмуродов, Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу, М.Л. Фишман // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2011. - №1 (142). - С. 67-74.

15. Fishman, M.L. Диаультрафильтрационное концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов / M.L. Fishman, L.S. Liu, P.M. Горшкова, А.С. Джонмуродов, З.К. Мухидинов, Х.И. Тешаев, Д.Х. Халиков // Известия ВУЗов РФ. Серия «Химия и химическая технология». - 2011. - Т.54. - №2. - С.121-125.

16. Халиков, Д.Х. Ионное равновесие в водных растворах пектиновых веществ / Д.Х. Халиков, Ф.Н. Джураева, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т.54. - №3. - С. 210-215.

17. Тешаев, Х.И. Характеристика пектина, полученного новым методом гидролиза-экстракции из корзинок подсолнечника / Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, А.С. Джонмуродов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. - 2012. - №2. - С.162-167.

18. Горшкова, Р.М. Влияние предварительной обработки яблочных выжимок на выход и параметры олиго- и полисахаридов / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, М.В. Валиев, В.А. Дегтярев, Л.Ш. Лиу // Вестник Таджикского национального университета. - 2012. - № 1(2). - С.136-139.

19. Рахимов, И.Ф. Алкопротекторное действие яблочных олигосахаридов / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, А.Ю. Султонов, Г.Н. Бобджонова, К.Х. Хайдаров, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Известия АН Республики Таджикистан: Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2012. - №4(149). - С. 68-74.

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

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

22. Горшкова, Р.М. Медьсвязывающая активность пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, И.Ф. Рахимов, З.К. Мухидинов, М.Д. Халикова, Х.К. Махкамов, З.М. Олимов, Д.Х. Халиков / Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. - №6. - С.552-557.

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

24. Халиков, Д.Х. Кинетика распада протопектина различных источников под действием высокой температуры и давления/ Д.Х. Халиков, М.В. Валиев, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С. Халикова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56.- №11.- С. 882-889.

25. Халиков, Д.Х. Кинетика кислотного гидролиза протопектина корзинки подсолнечника / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Химический журнал Казахстана. - 2015. - №2(50). - С. 195-202.

26. Халикова, С. Распад протопектина различных источников под действием высокой температуры и давления / С. Халикова, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев // Химический журнал Казахстана. - 2015. - №2(50). - С. 202-206.

27. Горшкова, Р.М. Влияние рН гидролизующего агента на выход и физико-химические параметры пектиновых полисахаридов различного сырья, полученных в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Б.С. Ёрова, Г.Н. Бободжонова, Д.Х. Халиков // Вестник Таджикского национального университета. - 2015. - №1/6(191). - С. 113-118.

- материалах научных конференций, симпозиумов и семинаров:

28. Горшкова, Р.М. Влияние предварительной обработки корзинок подсолнечника на выход фракций протопектина / Р.М. Горшкова, Х.Х. Авлоев, Б.С. Ёрова, Б.С. Рахматов, Д.Х. Халиков // Материалы международ. конф. «Современная химическая наука и прикладные аспекты» - Душанбе, 2006. - С.143-145.

29. Халиков, Д.Х. Влияние кислотности раствора на гидролиз протопектина подсолнечника и микроэлементный состав продуктов реакции / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.Х. Авлоев // Материалы научно-практической конференции «Достижения химической науки и проблемы её преподавания». - Душанбе, 2007.-С.108-115.

30. Джураева, Ф.Н. Электропроводность пектиновых веществ подсолнечника. / Ф.Н. Джураева, Б.Д. Халиков, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы 4-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых с международ. участием «Современные проблемы науки о полимерах», посв. шестидесятилетию Института высокомолекулярных соединений РАН. - Санкт-Петербург, 2008. - С.89.

31. Халиков, Д.Х. Кислотный гидролиз протопектинов различных растительных материалов / Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, С. Халикова, М.Л. Fishman // Материалы Международ. конф. «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение». - Ташкент, 2008. -С.48-52.

32. Горшкова, Р.М. Действие кислотности раствора на кинетику распада протопектина подсолнечника / Р.М. Горшкова, С. Халикова, З.К.Мухидинов, Д.Х. Халиков, М.Л. Fishman // Тезисы докладов Международ. конф. «Наноструктуры в полисахаридах: формирование, структура, свойства, применение». - Ташкент, 2008. - С.126-130.

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

34. Мухидинов, З.К. Влияние продолжительности гидролиза в автоклаве на выход и параметры яблочного пектина / З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, С. Халикова, А.С. Насриддинов, М.Л. Fishman // Материалы 6-Нумановских чтений. - Душанбе, 2009. - С.143-146.

35. Горшкова, Р.М. Flash extraction of sunflower pectin / Р.М. Горшкова, А.С. Насриддинов, А.С. Джонмуродов, З.К. Мухидинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы 5-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых с международ. участием «Современные проблемы науки о полимерах». - Санкт-Петербург, 2009. -С.67.

36. Горшкова, Р.М. Особенности гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, А.С. Насриддинов, М.В. Валиев, С. Халикова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы IV Международ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». - Душанбе, 2010. - С. 129-133.

37. Горшкова, Р.М. Сравнительное изучение состава и молекулярных параметров пектиновых веществ растительного сырья Республики Таджикистан / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С. Халикова, Х.К. Махкамов, А.С. Насриддинов // Материалы Пятой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2010». - М., 2010. - С. 44.

38. Халикова, С. Особенности гидролиз-экстракции полисахаридов растительного сырья / С. Халикова, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, А.С. Насриддинов, М.В. Валиев // Материалы Пятой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2010». – М., 2010. - С. 50.

39. Джонмуродов, А.С. Диа-ультрафильтрационная очистка и концентрирование пектиновых полисахаридов / А.С. Джонмуродов, Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков , L.S. Liu // Пятой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2010». - М., 2010. -С.146

40. Халиков, Д.Х. Получение пектиновых веществ и биологические свойства композиций на их основе / Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова, Г.Ф. Касимова, С. Халикова // Материалы Пятой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2010». – М., 2010. - С.162

41. Muhidinov, Z.K. Comparative Study of Pectin Extraction by Traditionally and Flash Extraction Methods / Z.K. Muhidinov, D.Kh. Khalikov, R.M. Gorshkova, A.S. Nasriddinov, M.L. Fishman, L.S. Liu // 2nd International Symposium on Edible Plant Resources and the Bioactive Ingredients. - Urumqi China, 2010. - P. 155-156.

42. Халиков, Д.Х. Современные тенденции развития науки о пектиновых веществах / Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова // Материалы международ. науч.-образоват. конгресса «Наука будущего». - Алматы, 2010. - С.227-228.

43. Горшкова, Р.М. Современные методы в производстве пектиновых веществ / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международ. науч.-образоват. конгресса «Наука будущего». - Алматы, 2010. - С.291-293.

44. Горшкова, Р.М. Эффективные методы в производстве пектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, С. Халикова, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международ. науч.-практ. конф. «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» - Душанбе, 2010. -С.160-163.

45. Джонмуродов, А.С. Полупромышленная диа-ультрафильтрационная установка в производстве пектина / А.С. Джонмуродов, Х.И. Тешаев, З.К. Мухидинов, А.С. Насриддинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, L.S. Liu // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств». - Душанбе, 2010. - С.222-226.

46. Горшкова, Р.М. Перспективы применения инновационных методов в производстве пектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков / Материалы Международ. конф. «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики». - Ташкент, 2011. - С. 239-241.

47. Мухидинов, З.К. Новые технологические процессы в производстве пектина / З.К. Мухидинов, А.С. Джонмуродов, А.С. Насриддинов, Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, M.L. Fishman // Materiály VII Mezinárodní vědecko-praktická conference «Vědecký pokrok na přelomu tisyachalety - 2011». - Praha, 2011. - С.21-25.

48. Горшкова, Р.М. Пектиновые полисахариды плодов тыквы / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, М.В. Валиев, А.С. Насриддинов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы V-й международ. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в Высших учебных заведениях стран СНГ». - Душанбе, 2011. - С. 275-279.

49. Горшкова, Р.М. Каталитический распад протопектина растительных клеток / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы Второй Всерос. науч. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования». - М., 2012. - С. 118-119.

50. Халиков, Д.Х. Распад протопектина растительных клеток под действием кислотных катализаторов / Д.Х. Халиков, З.К. Мухидинов, Р.М. Горшкова // Материалы Рос. конгр. по катализу «Роскатализ». - М., 2011. - С. 97.

51. Горшкова, Р.М. Программное обеспечение ASTRA и Breez в изучении молекулярно-массовых характеристик пектиновых веществ / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, А.С. Насриддинов, Д.Х. Халиков // Материалы VI Международ. науч.-практ. конф. «Современные информационные технологии и ИТ-образование». - М., 2011. - С. 126-131.

52. Горшкова, Р.М. Новые подходы к улучшению качества пектиновых полисахаридов подсолнечника / Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Материалы IV Росс. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». - Звенигород, 2012. - С. 67-68.

53. Халикова, С. Перспективные источники пектиновых полисахаридов / С. Халикова, М.В. Валиев, Р.М. Горшкова, Л.Ш. Лиу // Материалы IV Росс. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». - Звенигород, 2012. - С. 412-413.

54. Халиков, Д.Х. Особенности распада протопектина растительных клеток в статике и динамике гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки о полимерах». - Ташкент, 2013. - С.7-8.

55. Muhidinov, Z.K. Molar mass distribution of pectic polysaccharides from pumpkin fruits / Z.K. Muhidinov, A. Djonmurodov, R.M. Gorshkova, S. Khalikova, L.S. Liu // 15th IUPAC International Symposium Macro Molecular Complexes. - Greenville, 2013. - P.118.

56. Халикова, С. Распад протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления / С. Халикова, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки о полимерах». - Ташкент, 2013. - С.37-39.

57. Горшкова, Р.М. Сорбенты и алкопротекторы на основе пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, И.Ф. Рахимов, Г.Н. Бободжонова, З.М. Олимов, А.Ю. Султонов, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы Международ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки о полимерах». - Ташкент, 2013. - С.152-154.

58. Горшкова, Р.М. Быстрая экстракция как эффективный способ получения пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С. Халикова, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, Д.Х. Халиков // Материалы 10-х Нумановских чтений «Актуальные вопросы физики и химии полимеров». - Душанбе, 2013. - С.186-202.

59. Халиков, Д.Х. Распад протопектина растительных клеток в статике и динамике гидролизующего раствора и некоторые биологические свойства продуктов реакции / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Материалы шестой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014». - М., 2014. - Т.1. - С. 136.

60. Горшкова, Р.М. Непрерывное фракционирование пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, Г.Н. Бободжонова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы шестой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014». - М., 2014. - Т.2. - часть 1. - С. 484.

61. Халикова, С. Воздействие высокой температуры и давления на выход и качество пектиновых веществ / С. Халикова, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев, З.К. Мухидинов // Материалы шестой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014». - М., 2014. - Т.2. - часть 1. - С. 547.

62. Ёрова, Б.С. Выход и некоторые характеристики пектиновых полисахаридов подсолнечника, полученных при щавелевокислом гидролизе / Б.С. Ёрова, Р.М. Горшкова, Х.Х. Авлоев, Д.Х. Халиков // Материалы Третьей Всерос. науч. конф. (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». - М., 2014. - С. 163.

63. Горшкова, Р.М. Влияние способа получения на физико-химические параметры и свойства пектиновых полисахаридов различного растительного сырья / Р.М. Горшкова, Г.Н. Бободжонова, Б.С. Ёрова, З.М. Олимов, З.К. Мухидинов, В.А. Дегтярёв, Д.Х. Халиков // Материалы Международ. науч.-практ. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. - Душанбе, 2015. - С.103-107.

64. Горшкова, Р.М. Математическое моделирование процесса получения пектина / Р.М. Горшкова, Д.В. Юлусова, Ш.Ё. Холов, З.К. Мухидинов // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2015. - С. 130-134.

65. Рахимов, И.Ф. Влияние пектиновых полисахаридов на абсорбцию свинца в кишечнике подопытных животных / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, З.М. Олимов, М.Д. Халикова, Г.Н. Бободжонова, Г.В. Разыкова // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2015. - С.188-191.

66. Рахимов, И.Ф. Изучение гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника у лабораторных животных с токсическим поражением печени / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, А.Ю. Султонов, Г.Н. Бободжонова, Г.В. Разыкова, Д.Х. Халиков // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2015. - С.181-184.

67. Рахимов, И.Ф. Оценка профилактического гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника / И.Ф. Рахимов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С.Ю. Султонов, Г.Н. Бободжонова, Г.В. Разыкова, Д.Х. Халиков // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2015. - С. 184-186.

- патентах:

68. Малый патент на изобретение Республики Таджикистан ТЈ 290. Способ получения пектина из растительного сырья / Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халикова С., Халиков Д.Х. Заявка №0900307 от 06.05.2009.

69. Патент Украины на полезную модель №70047. Технологічна лінія для одержання пектину з рослинної сировини / Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Лиу Л.Ш. Заявка №7314 от 25.05.2012.

70. Патент Республики Таджикистан ТЈ 625. Способ получения порошка серицина из шелковых отходов / Яминова З.А., Горшкова Р.М., Ишматов А.Б., Хакимов Г.К. Заявка №1400834 от 16.01.2014г.

71. Патент Республики Таджикистан ТЈ 641. Шлихта из карбоксилметилцеллюлозы и экстракта серицина, полученного из шелковых отходов / Яминова З.А., Ишматов А.Б., Горшкова Р.М. Заявка №1400840 от 17.03.2014г.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ara	-	Арабиноза
Gal	-	Галактоза
GalA	-	Галактуроновая кислота
Glc	-	Глюкоза
Man	-	Манноза
M _w	-	Молекулярная масса
Rha	-	Рамноза
Xyl	-	Ксилоза
Абв	-	Абрикосовые выжимки
АВ	-	Апельсиновые выжимки
АК	-	Апельсиновые корки
БВ	-	Балластные вещества
ГК	-	Галактуроновая кислота
ДР	-	Динамический режим гидролиз-экстракции
ЖВ	-	Жировосковые вещества
КП	-	Корзинки подсолнечника
Лк	-	Лимонные корки
МГ	-	Микрогель
ММ	-	Молекулярная масса
Мн	-	Мандарин
НС	-	Нейтральные сахара
ОС	-	Олигосахариды
ПВ	-	Пектиновые вещества
ПП	-	Протопектин
Пр	-	Персик
Рв	-	Ревень
Св	-	Свекловичный жом
СР	-	Статический режим гидролиз-экстракции
СРЗ	-	Среднее значение
СРОТК	-	Величина среднего отклонения
СЭ	-	Степень этерификации
Ткв	-	Тыква
ЯВ	-	Яблочные выжимки

Поступило в печать 09.03.2016. Подписано в печать
11.03.2016. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,0. Тираж 200 экз. Заказ № 176

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
E-mail: andaleb.r@mail.ru