

УДК 544.476:661.183.123.2

Д. Х. ХАЛИКОВ, Р. М. ГОРШКОВА, Х. К. МАХКАМОВ, З. К. МУХИДИНОВ

КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПОТОКЕ

Институт химии им. В. И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан,
Душанбе, Таджикистан, e-mail: dkhalikov@rambler.ru

Аннотация. Приведены результаты каталитического распада протопектина (ПП) корзинки подсолнечника (КП) в потоке раствора HCl, при pH=1,2 и T=85°C в колончатом экстракторе. Последовательно собранный по 50 мл до общего объема 400 мл раствор-гидролизат на выходе из колонки, разделяют по ранее разработанной методике на фракции: микродель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Предполагая, что количество ПП КП равно суммарному содержанию МГ и ПВ, экспериментальные данные обрабатывали на основе общего представления уравнения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Используя результаты анализа содержания остатков галактуроновой кислоты, экспериментальные данные по динамическому гидролизу ПП КП обработаны на основе представления, как распада ПП, так и последовательной реакции ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$), протекающей в потоке, рассчитаны соответствующие константы скорости химической реакции и энергии активации.

Ключевые слова: пектин, кинетика, константа, энергия активации.

Пектиновые вещества (ПВ), как природные макромолекулярные системы, находят применение в различных отраслях народного хозяйства, благодаря наличию в них полиэлектролитических свойств [1]. Несмотря на достигнутый значительный прогресс, в разработке способов получения ПВ имеются определенные сложности, связанные со статическим характером процесса, являющимся многоступенчатым и достаточно длительным, что приводит к ухудшению качества конечного продукта. В связи с этим является актуальным изучение кинетики гидролиз-экстракции протопектина (ПП) в динамическом режиме, с одновременным фракционированием целевых продуктов в потоке гидролизующего раствора.

В качестве объектов использовались высушенные и измельченные корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию ПП КП в динамическом режиме (ДР) проводили в растворе HCl в колончатом экстракторе, при фиксированных значениях pH (1,05-5,6), температуре (60-95°C) и скорости потока (3-10 мл/мин) [2]. На выходе из колонки экстракт по 50 мл нейтрализовали гидроксидом аммония и разделяли по ранее разработанной методике [3], на три фракции: - МГ, ПВ и ОС. В статическом режиме (СР) гидролиз КП проводили в закрытой системе в течение 60 мин, при T = 85°C, гидромодуле 1 : 20 и непрерывном перемешивании. В полученных веществах определяли содержание остатков ГК и степень этерификации (СЭ).

Сравнительные значения выхода продуктов реакции распада ПП КП, полученных различными методами, представлены в таблице 1. Как видно, проведение гидролиз-экстракции в ДР положительно сказывается на выходе всех фракций ПП КП. Выход ПВ в ДР при pH 1,05 и 1,2 превышает аналогичный показатель в статике и, далее, сохраняет высокое значение до pH 3,5. В статическом режиме в этой же области pH наблюдается резкое снижение выхода ПВ. Выход МГ, плавно снижающийся в статическом режиме, в динамике превышает аналогичное значение в 3-7 раз при pH 1,05-2,0 (таблица 1). При увеличении величины pH, в обоих режимах гидролиза, содержание остатков ГК и ее СЭ снижается, но в динамике, по сравнению со статикой, темп снижения менее выражен (таблица 1).

Таблица 1 – Выход фракций протопектина корзинки подсолнечника, полученных различными методами

Значение pH	МГ, %		ПВ, %		ОС, %	
	СР	ДР	СР	ДР	СР	ДР
1.05	5.10	15.50	11.10	16.20	15.60	24.80
1.20	4.30	15.40	10.20	15.60	15.40	24.00
1.60	2.80	14.90	7.40	14.20	13.50	24.20
2.00	1.20	14.60	5.80	12.30	12.80	23.50
3.50	0.80	3.90	4.60	9.50	10.00	22.20
5.60	0.40	0.00	3.00	6.00	9.60	21.00

Следует отметить, что отличительной чертой КП является высокое содержание в них ионов кальция и для извлечения целевого продукта необходимы высокая температура, воздействие сильных кислот в течение длительного времени. Исходя из этого, для удаления ионов Ca²⁺ по реакции ионного обмена использовалась предварительная обработка КП 1-3 М растворами хлорида натрия. На рисунке 1 приводится динамика распада ПП КП на МГ и ПВ, из которого следует, что наибольший выход МГ наблюдается, как следовало и ожидать, для образцов КП без предварительной обработки раствором NaCl. После обработки исходного сырья раствором NaCl выход МГ закономерно уменьшается, а выход ПВ увеличивается.

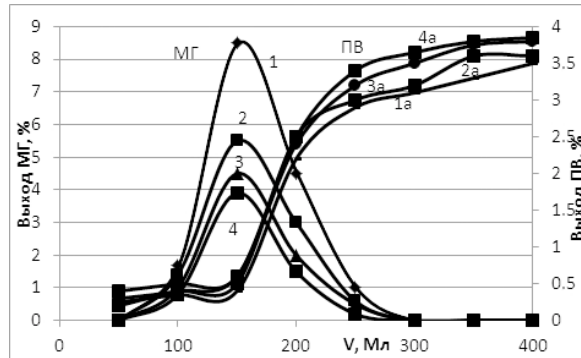


Рисунок 1 – Динамика выхода фракций МГ (1-4) и ПВ (1а-4а) для образцов без предварительной обработки (1, 1а) и обработанных растворами NaCl при концентрациях: 1М (2, 2а), 2М (3, 3а) и 3М (4, 4а).

Исследована динамика выхода фракций в пересчете на содержание остатков галактуроновой кислоты ($n(\text{ГК})$) на единицу исходной массы КП (рисунок 2).

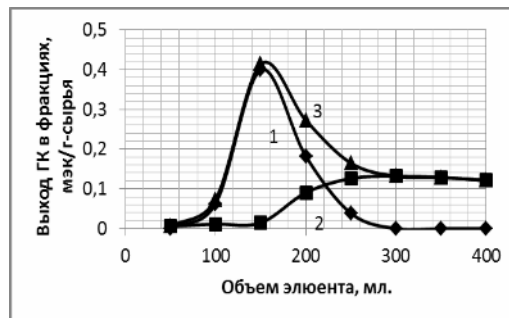


Рисунок 2 – Динамика выхода фракций МГ(1), ПВ (2) и их суммы (3).

Из рисунков видно, что выход МГ в зависимости от объёма элюента имеет экстремальный вид, а образование ПВ начинается после достижения максимальной точки выхода МГ. Учитывая тот факт, что фракции ОС содержат, в основном, низкомолекулярные компоненты с низким содержанием ГК, они не принимаются во внимание. Это не оказывает существенного влияния на установление основных закономерностей процесса распада ПП, но в значительной степени упрощает ход кинетических расчетов. При этом, первоначальное содержание ПП в КП принимается равным суммарному количеству фракций МГ и ПВ (рисунок 2) после полного завершения процесса распада. Обработку экспериментальных данных по распаду ПП проводили по уравнению скорости химической реакции [4], протекающей в потоке:

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

где n_0 – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ) после завершения процесса распада ПП или содержание остатков ГК в исходном ПП в расчете на один грамм КП, мэк/г-сырья; x – доля остатков ГК в распавшемся ПП при данном объеме элюента; P – давление; V – объём колонки; R – газовая постоянная; T – температура.

Если обозначить $n_0x = Z$ и $-n_0 \ln(1-x) = Y$, то уравнение (1) будет описывать прямую линию с отрезком на оси ординат $-k(PV/\beta RT)$ и тангенсом угла φ наклона $tg \varphi = (1 + \beta) / \beta$, что позволяет оценить величины β и k . Соответствующие данные приводятся в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры кинетического уравнения (1) для распада ПП КП при предварительной обработке исходного сырья растворами NaCl различной концентрации*

C(NaCl), М	Уравнение корреляции	R ²	β	k
0	$Z = 0.8035Y + 0.0195$	0.9983	-5.089	12.09
1	$Z = 0.691Y + 0.0286$	0.9964	-3.236	11.28
2	$Z = 0.8915Y + 0.0039$	0.9988	-9.217	4.38
3	$Z = 0.8865Y + 0.006$	0.9993	-8.696	6.36
* $V = 241.15 \text{ см}^3$, $P = 1 \text{ атм}$, $T = 358.15 \text{ К}$, $R = 82.06 \text{ (атм}\cdot\text{см}^3\text{)/((мэк/г-сырья}\cdot\text{К)}$.				

Корреляционные уравнения, представленные в таблице 2, и соответствующие величины коэффициента корреляции (R^2) свидетельствуют о хорошей применимости уравнения (1) для описания процессов распада ПП КП в динамическом режиме.

Аналогичное исследование было проведено для образцов КП при температуре 60 и 70°C. Показано, что и в этом случае взаимосвязь параметров Z и Y достаточно хорошо описывается корреляционными уравнениями: $Z = 0.8639Y + 0.0031$ ($R^2 = 0.9994$, 60°C) и $Z = 0.8555Y + 0.0067$ ($R^2 = 0.9978$, 70°C). Из этих данных были рассчитаны величины β и k равные $\beta = -7.348$, $k = 2.58$ (60°C) и $\beta = -6.920$, $k = 5.41$ (70°C). На основании этих данных и используя величину k при температуре 85°C (таблица 2) по уравнению Аррениуса был построен график зависимости величин $\ln k$ от $1/T$, хорошо описывающийся корреляционным уравнением $\ln k = -7322.1(1/T) + 22.963$ ($R^2 = 0.9949$), что позволило оценить энергию активации процесса распада ПП, равную $E_a = 60.81 \text{ Кдж/(моль(ГК))}$.

Следует отметить, что ранее нами [3] была изучена кинетика распада ПП в СР, как последовательная реакция ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$). В связи с чем представляет интерес оценка кинетических параметров в условиях ДР. Обработку экспериментальных данных по распаду ПП можно провести согласно уравнению последовательной необратимой реакции, протекающей в потоке [3] в следующем виде:

$$k_1 = n_o \frac{RT}{PV(1-K)} \left\{ -v_2(1-K) \ln(1-x) - [v_1 - 1 + K(1-v_2)]x + \frac{v_2 - v_1}{K} (1-x)^K - \frac{v_2 - v_1}{K} \right\}, \quad (2)$$

где n_o – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ); x – доля звеньев ГК в распавшемся ПП при данном объеме элюента.

Величина K , входящая в уравнение (2), определяется по уравнению:

$$(1 - x_m)^{K-1} = \frac{1}{K}, \quad (3)$$

где x_m – количество распавшегося ПП, соответствующее максимальному выходу МГ (рисунок 2).

Прологарифмировав выражение (3), получим:

$$(1 - K) \ln(1 - x_m) = \ln K. \quad (4)$$

Обозначим:

$$\begin{aligned} (1 - K) \ln(1 - x_m) &= Z, \\ \ln K &= U. \end{aligned} \quad (5)$$

Для данного значения величины x_m по заданным величинам K рассчитываются величины U и Z , построив график для уравнений 4 и 5, по точке пересечения Z с U определяют искомый корень, т.е. значение K . Находя величину K из экспериментальных данных и определяя общее превращение ПП (x_m , рисунок 2), соответствующее максимальному выходу МГ, по уравнению (2), можно вычислить константу скорости первой реакции (k_1). Используя эти величины, можно определить константу скорости второй реакции (k_2) из уравнения $K = k_2 v_1 / k_1 v_2$. Для определения величины n_o , входящей в уравнение (2), необходимо измерять зависимость суммарного количества ГК, отнесенного на единицу исходного сырья в зависимости от объема фракций при различных температурах. Максимальный суммарный выход остатков ГК фактически является общим количеством ГК в исходном сырье, значение которого для КП составляло $n_o = 1,3125$ мэк/г-сырья.

Установив численные значения n_o и K и определив величину x_m из данных рисунка 2, для расчета величины k_1 необходимо было определить значения v_1 и v_2 , которые рассчитывали по формулам:

$v_1 = n(\text{ГК})_{\text{МГ}} / n_o$, $v_2 = n(\text{ГК})_{\text{ПВ}} / n_o$, $n(\text{ГК})_{\text{МГ}} - u - n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}$ – отношение массы ГК в МГ и ПВ к молекулярной массе ($M(\text{ГК})_{\text{ост}}$) остатков ГК, равное 175 дал. Величина x , входящая в уравнение (1), определяется по формуле $x = n(\text{ГК})_{\text{сум}} / n_o$. Аналогичным образом были определены величины k_1 и k_2 при других значениях температуры.

Значения констант k_1 и k_2 при различных температурах для фракций 100-400 мл, в зависимости от объема выхода значительно отличаются друг от друга. Для понимания столь существенного различия величин k_1 и k_2 в различных фракциях и изменяющейся температуре, обработку экспериментальных данных проводили в пределах каждой фракции. 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, что позволило оценить энергию активации процесса последовательного распада ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$). Рассчитанные значения энергии активации первой и второй реакции в зависимости от объема фракции представлены на рисунке 3, из которого видно, что энергия активации первой реакции в области выхода фракций от 100 до 200 мл практически постоянна и составляет 102.97 ± 0.74 КДж/моль, после чего резко уменьшается и в области 250-400 мл стабилизируется, принимая значение 11.02 ± 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 дает значение -14.95 ± 6.31 КДж/моль.

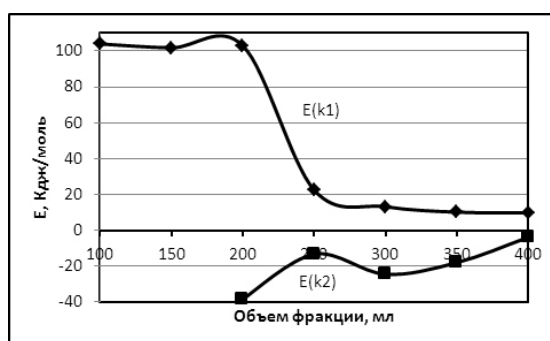


Рисунок 3 – Зависимость энергии активации процесса последовательного распада ПП КП от объема фракций: 1 – $E(k_1)$, 2 – $E(k_2)$

Если для расчета энергии активации использовать усредненные величины k_1 при различных температурах, то полученная зависимость описывается уравнением $\ln k_1 = -8113,81/T + 25,701$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,9480$. С использованием этих данных оценена величина энергии активации первой реакции, равная $67,46$ КДж/моль, что фактически совпадает по величине с энергией активации распада ПП ($E_a = 66,97$ КДж/моль(ГК)), рассчитанной по формуле (1).

Итак, процесс распада ПП в потоке гидролизующего раствора может протекать, как усредненная химическая реакция разрушения ковалентной связи остатков полисахаридов ПП с клеточной стенкой растения, включая связи со звеньями ГК, ионные связи карбоксильной группы с ионами кальция. Эта реакция протекает в самом начале динамического процесса 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 гидрогеля) 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. Мы

судили о выходе ПВ по количеству остатков ГК во фракциях. Это не означает, что при получении ПВ разрушаются или распадаются исключительно связи с остатками ГК, которая в данном случае является индикатором распада ПП. Ее количество находится в эквивалентной зависимости от суммарной массы продуктов распада ПП, поэтому слово «моль» в единице измерения E_a , скорее, относится к количеству ПП, находящегося в единице массы исходного сырья, т.е. корзинки подсолнечника.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, количественные результаты, рассчитанные по константам химической реакции и энергия активации процесса, проливают свет на понимание механизма процессов выделения ПВ из клеточной стенки растительного сырья.

Литература

- [1] Карпович Н.С., Донченко Л.В. и др. Пектин: производство и применение. – Киев: Урожай, 1989. – 88 с.
- [2] Патент ТЈ 290 Способ получения пектина из растительного сырья / Мухидинов З.К., Горшкова Р.М., Халикова С., Халиков Д.Х.; опубл. 06.05.2009.
- [3] Халиков Д.Х., Мухидинов З.К., Авлоев Х.Х. Кислотный гидролиз протопектина корзинки подсолнечника // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1996. – Т. 39, № 11-12. – С. 76-80.
- [4] Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – Изд. МГУ, 1961. – С. 46-54.

Резюме

Д. Х. Халиков, Р. М. Горшкова, Х. К. Махкамов, З. К. Мухидинов

КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПОТОКЕ

Используя результаты анализа содержания остатков галактуроновой кислоты, экспериментальные данные по динамическому гидролизу протопектина корзинки подсолнечника обработаны на основе общего уравнения скорости химической реакции, протекающей в потоке, рассчитаны соответствующие константы скорости химической реакции и энергии активации процесса.

Ключевые слова: пектин, кинетика, константа, энергия активации.

Summary

D. Kh. Khalikov, R. M. Gorshkova, H. K. Mahkamov, Z. K. Muhidinov

KINETICS OF SUNFLOWER PROTOPECTIN ACID HYDROLYSIS

Using the data from the analysis of the content of galacturonic acid residues, an experimental data on protopectin dynamic hydrolysis were analyzed by a general equation of the chemical reaction occurring in the flow. The corresponding rate constant of a chemical reaction and the activation energy of the process were calculated.

Keywords: pectin, kinetics, constant, energy of activating.