

*С. ХАЛИКОВА, Р. М. ГОРШКОВА, М. В. ВАЛИЕВ*

## РАСПАД ПРОТОПЕКТИНА РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

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

**Аннотация.** Изучен каталитический распад протопектина (ПП) яблок, персика, тыквы, корки мандарина, ревеня, корзинки подсолнечника (КП) и свекловичного жома в растворе HCl при pH = 2,0, T = 120°C и при давлении 1,5 атм. Продукты распада ПП разделены по ранее разработанной методике на фракции: микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Экспериментальные данные обработаны на основе представления о параллельной необратимой химической реакции первого порядка, оценены константы скорости реакции распада ПП на соответствующие компоненты – МГ, ПВ и ОС, сделаны выводы о преимуществах и недостатках высокотемпературного процесса.

**Ключевые слова:** протопектин, пектиновые вещества, высокая температура и давление.

Главными источниками пектиновых веществ являются яблочные выжимки, кожура и альbedo цитрусовых, свекловичный жом и корзинки подсолнечника. Физико-химические параметры пектиновых полисахаридов являются основным фактором, определяющим возможность их применения в той или иной области народного хозяйства. В ряде работ, выполненных в лаборатории высокомолекулярных соединений Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, на примере каталитического распада протопектина (ПП) различных источников было продемонстрировано резкое возрастание скорости реакции гидролиза при увеличении давления и температуры и, главное, одновременное улучшение качества целевого продукта, выражающееся в увеличении содержания остатков галактуроновой кислоты (ГК) в пектиновых макромолекулах и возрастание их молекулярной массы [1, 2]. Целью настоящей работы является изучение процесса распада ПП различных источников под воздействием высоких температур и давления.

В качестве сырья использовались выжимки яблок (ЯВ), тыквы, стебли и листья ревеня, персика, свекловичный жом, мандариновые корки (МК) и корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию ПП проводили методом, называемым быстрой экстракцией (БЭ), паром при температуре 120°C, pH 2,0, гидромодуле 1 : 20, варьируя давление от 1,5 до 3,0 атм. и продолжительность процесса от 3 до 10 мин. Для сравнительной оценки эффективности выбранного способа гидролиз-экстракцию провели широко известным промышленным стандартным методом (СМ) при температуре 85°C, атмосферном давлении, продолжительности 60 мин и непрерывном перемешивании. Растворы-гидролизаты, полученные обоими методами, отделяли от клетчатки (КС), а экстракт разделяли на три фракции, условно названные:

микродель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС) [3]. Содержание звеньев галактурановой кислоты (ГК) в пектиновых веществах определяли карбазольным методом [4].

Установлено, что применение метода БЭ для всех видов растительного сырья даже при минимальной продолжительности процесса гидролиз-экстракции приводит к увеличению суммарного распада ПП (рисунок 1) и выходов фракций. Для КП распад ПП при БЭ равен таковому в статическом режиме, но распределение фракций носит иной характер. Так, выход МГ и ПВ (рисунок 2) вдвое выше СМ, а выход ОС – вдвое ниже. Содержание ГК и СЭ остаются равными, как при методе БЭ, так и при СМ. Распад ПП, выход ПВ и ОС закономерно увеличиваются с ростом давления, температуры и продолжительности процесса для всех видов сырья. Выход МГ при распаде протопектина ЯВ и мандариновой корки с увеличением температуры снижается. Выход МГ КП с увеличением температуры несколько возрастает, сохраняя закономерность изменения в зависимости от времени характерной для СМ.

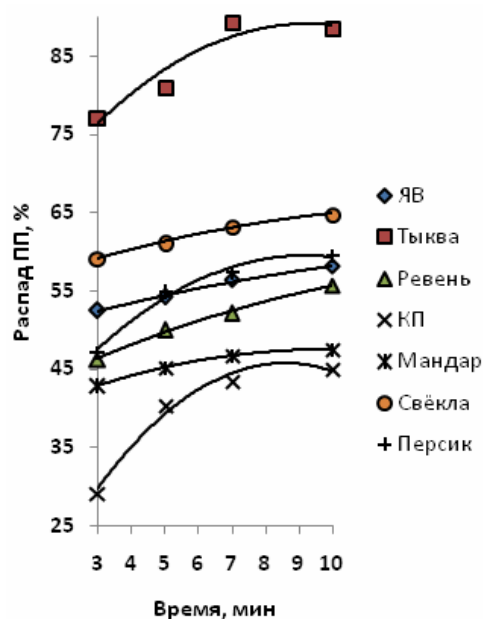


Рисунок 1 – Динамика распада ПП при pH = 2, T = 120 °C, P = 1,5 атм для различных источников растительного сырья

Увеличение давления вызывает снижение выхода МГ КП. Максимальное содержание пектиновых веществ ЯВ, МК и КП при методе БЭ составляет 27,15%, 18,67% и 32,37% соответственно. При СМ данный показатель составляет: 22,0%, 15,19% и 5,8%.

В диапазоне от 3 до 7 мин содержание галактурановой кислоты в пектиновых веществах увеличивается, после чего стабилизируется. Увеличение давления и температуры до 130 °C для всех видов сырья приводит к обога-

щению ПВ звеньями ГК. При температуре выше 130 °С и продолжительности 10 мин содержание ГК несколько снижается. Максимальное значение содержания ГК для ЯВ, МК и КП составляет 58,8%, 70,2 и 76,8 соответственно. В то время как при статическом методе – 49,8%, 63,6% и 56,4%. Степень этерификации, снижающаяся с увеличением продолжительности процесса, с увеличением температуры и давления возрастает, при этом кинетическая кривая остается неизменной для всех образцов пектинов. Для ЯВ и МК изменение значения СЭ незначительно и не превышает 5%. Для КП варьирование параметров БЭ позволяет получить образцы со степенью этерификации от 21,74 до 42%. Важным является также то, что качество получаемых ПВ, судя по содержанию ГК в составе звеньев макромолекул ПВ, при выбранных условиях реакции для всех видов сырья получается достаточно высоким.

Относительно небольшой (в области 0-5%, без учета КП и тыквы) выход МГ при высокой температуре и давлении (120 °С, P = 1,5 атм), как показано на рисунке 2, дает основание рассмотреть процесс распада ПП растительных материалов не в виде последовательной реакции ПП-МГ-ПВ, которая была проанализирована в работе [5], а в виде параллельной реакции распада ПП до ПВ и ОС. Действительно, как видно из данных таблицы, удельная скорость распада ПП изученных объектов на МГ (k(МГ)) намного меньше, чем соответствующий параметр распада ПП на ПВ (k(ПВ)) и ОС (k(ОС)). Среди изученных объектов наибольшее значение величины k(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

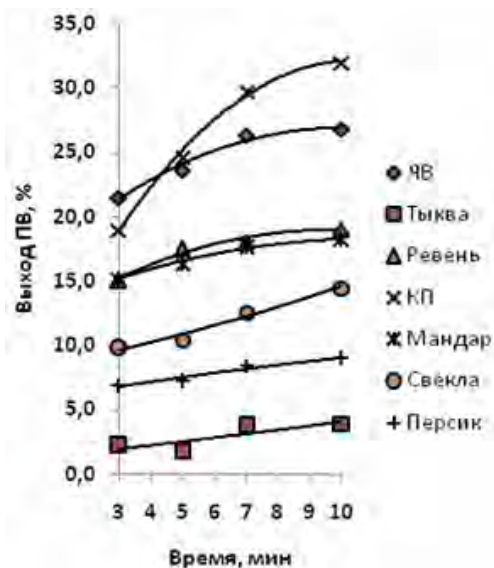


Рисунок 2 – Динамика выхода фракции ПВ при pH = 2, T = 120°C, P = 1,5 атм для различных источников растительного сырья.

Константы скорости распада ПП на фракции МГ, ПВ и ОС  
для различных видов растительного сырья

Сырье	МГ		ПВ		ОС	
	к, мин <sup>-1</sup>	Δк	к, мин <sup>-1</sup>	Δк	к, мин <sup>-1</sup>	Δк
ЯП	0,00354	0,00271	0,01177	0,01177	0,05528	0,01832
КП	0,010125	0,00365	0,06710	0,00690	0,01554	0,00495
Ревень	0,004834	0,00257	0,02993	0,00891	0,06391	0,01730
Мандарин	0,002546	0,00137	0,03992	0,01013	0,08132	0,02152
Свекла	0,002502	0,00114	0,01684	0,00404	0,12488	0,03537
Персик	0,006213	0,00335	0,14822	0,06950	0,09940	0,02049
Тыква	0,00479	0,00196	0,00249	0,00066	0,14811	0,04967

распад МГ КП на соответствующие компоненты становится затруднительным. Из таблицы также видно, что величина  $k$  при распаде ПП до ПВ ( $k(\text{ПВ})$ ) не является одинаковой для различных видов растительного сырья. Наибольшее значение этого параметра достигается при распаде ПП персика и КП, далее по порядку уменьшения следуют яблочные выжимки, корка мандарина, ревень и свекла. Величина  $k(\text{ПВ})$  для тыквы практически равна нулю.

Наконец, значительно отличаются между собой соответствующие объекты исследования по величине удельной скорости распада ПП на ОС ( $k(\text{ОС})$ ). Наибольшее значение  $k(\text{ОС})$  наблюдается для тыквы, далее, по убыванию величин, следуют свекла, персик, мандарин, ревень, яблочные выжимки и КП. Сравнивая величины  $k(\text{МГ})$ ,  $k(\text{ПВ})$  и  $k(\text{ОС})$  между собой, можно прийти к заключению, что в условиях высокотемпературного гидролиза различных видов растительного сырья наиболее оптимальное соотношение компонентов достигается для КП (максимум выхода ПВ при минимальном содержании МГ и ОС) и наихудшее – при распаде ПП тыквы (наибольшее количество ОС при практически полном отсутствии фракций МГ и ПВ).

Таким образом, экспериментальные данные по распаду протопектина растительных материалов при высокой температуре и давлении приводят к заключению о возможности значительного ускорения процесса выделения высококачественных пектиновых веществ по сравнению с традиционными методами в сторону увеличения выхода целевого продукта.

#### Литература

- [1] Халиков Д.Х., Валиев М.В., Горшкова Р.М., Мухидинов З.К., Халикова С. Кинетика распада протопектина различных источников под действием высокой температуры и давления // Докл. АН Республики Таджикистан. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 882-888.
- [2] Халикова С., Горшкова Р.М., Валиев М.В., Мухидинов З.К., Халиков Д.Х. Распад протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления // Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Тезисы докл., 5–7 ноября 2013 г. – Ташкент, Узбекистан). – С. 37-39.

[3] Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К., Авлоев Х.Х. Кислотный гидролиз протопектина корзинки подсолнечника // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 1996. – Т. 39, № 11-12. – С. 76-80.

[4] Me Comb E.A., Mecready B.M. Colorimetric determination of pectic substances // Anal. chem. – 1952. – Vol. 24, № 10. – P. 1630-1632.

[5] Халиков Д.Х., Мухиддинов З.К. Физико-химические основы распада протопектина растительных клеток под действием кислотных катализаторов // Химия природных соединений. – 2004. – №2. – С. 118-142.

#### Summary

*S. Khalikova, R. M. Gorshkova, M. V. Valiev*

#### DEGRADATION OF THE PROTOPECTIN FROM DIFFERENT SOURCES UNDER HIGH TEMPERATURE AND PRESSURES

The catalytic decomposition the protopectin (PP) from apple, peach, pumpkin pomace, tangerine peel, rhubarb, sunflower seed (SH) and beet pulp in a solution of HCl at pH = 2.0 and T = 120°C under pressure of 1,5 are studied. PP decomposition products are divided in three fractions: microgel (MG), pectin (MF) and oligosaccharides (OS). Experimental data are processed by theoretical prediction of the PP degradation based into three fractions through parallel chemical reaction of the first order rate constants. The conclusions about the advantages and disadvantages of high-temperature reaction process are given through activation volumes.

**Key words:** protopectin, pectin, high temperature, pressure.