

На правах рукописи

СЛОБодОВА ДАРА АЛЕКСАНДРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ПРОДУКТОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Дубна – 2024

Работа выполнена в Научно-исследовательском центре «Фармацевтических и пищевых технологий» Общества с ограниченной ответственностью «МЕЗОН»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Горшкова Раиса Михайловна

**Официальные
оппоненты:** **Миронов Владимир Федорович,**
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, заведующий
лабораторией фосфорсодержащих аналогов
природных соединений Института органической
и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФГБУН «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр Российской
академии наук»

Мачалаба Николай Николаевич,
доктор технических наук, академик РИА,
главный редактор АНО «Редакция журнала
«Химические волокна»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Федеральный
исследовательский центр «Коми научный центр
Уральского отделения Российской академии
наук»**

Защита состоится: «4» апреля 2024 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации является эффективная переработка сельскохозяйственной продукции, а также создание безопасных и качественных, в том числе функциональных, продуктов питания. Решение данного вопроса способно внести вклад в развитие экономики и укрепления здоровья населения страны. Производство отечественной продукции функционального назначения – пектиновых полисахаридов, сырьём для которых являются сельскохозяйственные отходы, вносит вклад не только в решение задачи эффективной переработки сельскохозяйственной продукции, но и способствует реализации политики импортозамещения, вводя на рынок гидроколлоидов высококачественный продукт для пищевой промышленности и медицины.

Пектин широко востребован в различных отраслях промышленности и медицины благодаря своим студне- и комплексообразующим свойствам. Спрос на него ежегодно возрастает в мире, в целом, и в Российской Федерации, в частности. Несмотря на то, что страна располагает обширной сырьевой базой, отечественное производство пектина отсутствует. Потребности пищевой промышленности и медицины в данном продукте удовлетворяются за счет импорта зарубежной продукции. Отсутствие собственного производства во многом объясняется сложностью и несовершенством существующих технологий, затрудняющих получение целевого продукта в виде чистого вещества с определенными физико-химическими параметрами, а не неоднородных по молекулярной массе полимеров, что затрудняет их дальнейшее практическое применение, особенно в медицине и фармацевтике. Помимо молекулярной неоднородности для пектиновых веществ присуща неоднородность по составу и структуре, характеризующаяся зависимостью распределения остатков этерифицированных и неэтерифицированных звеньев галактуроновой кислоты, нейтральных сахаров в основной и боковых цепях макромолекулы. Для получения высокомолекулярных пектиновых полисахаридов, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты, необходимо включение в производственный процесс их получения стадий очистки и фракционирования от сопутствующих низкомолекулярных фракций и балластных веществ. Но в настоящее время в мировой практике отсутствуют методы получения пектина со стабильной структурой. В связи с этим изучение неоднородности пектиновых полисахаридов различного сырья путём их фракционирования актуально с точки зрения развития физической химии природных полимеров, а также практически значимо, являясь основой эффективной и экономичной технологии получения высокоочищенных пектиновых полисахаридов.

Диссертационная работа соответствует Приоритетам и перспективам научно-технологического развития Российской Федерации до 2035 г. (п.20, г.), а также миссиям Национального проекта «Демография» (2019 – 2024 гг.) и

Федеральных проектов «Укрепление общественного здоровья» и «Здоровое питание» (2019 – 2024 гг.), что также подтверждает её актуальность.

Степень разработанности темы. Значительный вклад в изучение процесса получения и физико-химических свойств пектиновых полисахаридов из различного сырья внесли своими фундаментальными исследованиями З.Д. Ашубаева, Л.В. Донченко, В.Ф. Миронов, Л.Б. Сосновский, Г.Б. Аймухамедова, В.А. Миронов, Ю.С. Оводов, Н.П. Шелухина, С.Т. Минзанова, О.Г. Архипова, Г.М. Зайко, В.Н. Голубев, Н.К. Кочетков, И.А. Ильина, С.Ш. Рашидова, Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова и многие другие. Но до настоящего времени, проблема получения высокоочищенного пектина с высокими эксплуатационными свойствами не решена окончательно.

Под руководством Р.М. Горшковой проводятся исследования процесса распада протопектина (ПП) под воздействием параметров различных методов, в том числе в динамическом режиме. Например, ранее было изучено влияние параметров гидролиз-экстракции при атмосферном давлении (рН, температуры и скорости потока) на выход пектиновых полисахаридов, содержание в них звеньев галактуроновой кислоты (ГК) и степень этерификации карбоксильных групп ГК, определены условия, приводящие к получению целевых продуктов с высоким выходом и оптимальными физико-химическими параметрами. Показано, что недостатком данного метода является длительность процесса. Способом, приводящим к решению данной проблемы, является проведение гидролиз-экстракции под воздействием повышенного давления. Однако подобных установок для получения пектина не существовало ранее и не было известно влияние высокого давления на выход, физико-химические параметры целевых продуктов и механизм распада протопектина в потоке реакционного раствора.

Ранее для компонентов распада протопектина подсолнечника было проведено фракционирование, позволившее выявить высокоэтерифицированные фракции с наибольшим содержанием галактуроновой кислоты. Была установлена энергетическая неоднородность разрыва связей ГК с компонентами клеточной стенки и кальциевых мостиков при формировании продуктов распада ПП подсолнечника. Но физико-химические свойства и молекулярно-массовые параметры полученных фракций не были достаточно изучены, а также не была выявлена взаимосвязь структуры и свойств пектиновых полисахаридов, что и определило цель настоящей работы.

Развитие современных технологий получения пектиновых полисахаридов направлено на экологическую чистоту производственного процесса, увеличение выхода и обогащение целевого продукта уронидами составляющими, регулирование молекулярно-массовых характеристик, в совокупности обеспечивающими высокую геле- и комплексообразующую способность пектина и его производных. В связи с этим, изучение структурных, молекулярно-массовых и сорбционных характеристик изолированных фракций пектиновых полисахаридов, полученных непосредственно в процессе гидролиз-

экстракции, является актуальным направлением физической химии в плане изучения сложнейших природных полимеров и выявления взаимосвязи их структуры со свойствами, а также основой перспективных химических технологий, отвечающим современным требованиям.

Цель и задачи исследования. Основной целью работы является изучение процесса распада протопектина различного сырья в потоке реакционного раствора под воздействием атмосферного и высокого давления и температуры с формированием однородных химически чистых изолированных фракций пектина с высокими сорбционными свойствами.

Для достижения цели были определены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние параметров гидролиз-экстракции в потоке реакционного раствора на выход и физико-химические свойства пектиновых полисахаридов различного происхождения.

2. Провести фракционирование пектиновых полисахаридов различного происхождения в потоке реакционного раствора под воздействием атмосферного и повышенного давления, оценить численные значения выходов и физико-химические параметры полученных изолированных фракций.

3. Изучить структурные особенности изолированных фракций микрогеля и пектиновых веществ, полученных в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении.

4. Оценить кинетические параметры процесса распада протопектина различного сырья в условиях комбинированного фракционирования при атмосферном и повышенном давлении.

5. Изучить свойства изолированных фракций протопектина, оценить численные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы (ММ), использовать полученные данные для составления взаимосвязи $[\eta]$ с ММ в рамках уравнений Марка-Куна-Хаувинка.

6. Выявить кинетико-термодинамические закономерности сорбции ионов тяжёлых металлов, белков и токсинов изолированными фракциями пектиновых полисахаридов, полученными методом комбинированного фракционирования.

7. Установить взаимосвязь структуры изолированных фракций микрогеля и пектиновых веществ с сорбционной способностью по отношению к ионам тяжёлых металлов, белкам и токсинам.

Научная новизна работы:

- Впервые изучен процесс распада протопектина (ПП) с одновременным фракционированием продуктов реакции в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении. Установлено, что распад протекает по идентичному механизму трансформации ПП – микрогель (МГ) – пектиновые вещества (ПВ), с образованием нерастворимых и растворимых фракций пектиновых полисахаридов. При повышении давления и температуры распад ПП смещается в сторону формирования водорастворимых продуктов реакции.

- Принимая содержание галактуроновой кислоты в МГ и ПВ равным содержанию ГК в клеточной стенке, экспериментальные данные обработаны на основе уравнения гидродинамики, что позволило оценить основные

кинетические параметры и рассчитать кажущиеся константы скорости общей реакции распада ПП в потоке реакционного раствора.

- Учитывая образование МГ как промежуточного соединения реакции распада ПП, оценены кажущиеся константы скорости для каждой изолированной фракции микрогеля и пектиновых веществ с использованием уравнения последовательной реакции, протекающей в потоке.

- Установлена высокая корреляция кажущихся констант скоростей общей и последовательной реакций распада протопектина в координатах Аррениуса, что позволило оценить значения энергий активации в потоке реакционного раствора. Установлено, что распад ПП вначале процесса завершается образованием высокомолекулярных компонентов и последующим фракционированием линейных и разветвлённых биополимеров по механизму гель-хроматографии.

- Впервые методом комбинированного фракционирования в потоке реакционного раствора получены изолированные фракции МГ и ПВ, отличающиеся по составу, структуре, и молекулярной массе (ММ), что дало возможность измерением величин характеристической вязкости и ММ, составить взаимосвязь между ними в рамках уравнений Марка-Куна-Хаувинка. Впервые в широком диапазоне температур изучены реологические характеристики изолированных фракций продуктов распада ПП и выявлены вещества с криофилактическими свойствами, доказана их безопасность и эффективность при включении в рецептуры жизненно важных лекарственных препаратов, а также функциональных пищевых продуктов.

- Впервые изучены кинетико-термодинамические закономерности сорбции ионов тяжёлых металлов и токсинов изолированными фракциями пектиновых полисахаридов различного происхождения. Установлено, что сорбционный процесс в изученных случаях представляет собой совокупность параллельно и последовательно идущих процессов с диффузией в качестве скоростьопределяющей стадии и химической реакцией, определяющей эффективность процесса.

- Выявлена взаимосвязь структуры пектиновых полисахаридов с сорбционными свойствами. Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость, напрямую зависит от концентрации свободной галактуроновой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты легли в основу разработки технологий получения пищевого и медицинского пектинов в жидкой и порошкообразной форме. Технологии внедрены в производство на базе ООО «МЕЗОН» и выведены на рынок Российской Федерации.

Полученные данные могут являться основой для разработки технологий производства препаратов нового поколения – носителей лекарственных средств для терапии заболеваний различной этиологии, в том числе для оказания первой и доврачебной помощи, в том числе в экстремальных климатических условиях.

Методология и методы исследования. Объектами исследований являлись: свекловичный жом (Св), альbedo помело (Пмл), корзинки подсолнечника (КП), выжимки: апельсинов (АВ), лимонов (ЛВ), яблок (ЯВ), тыквы (ТВ) и бананов (БнВ). В процессе выполнения работы применялись современные методы спектрофотометрического, кондуктометрического, титриметрического, вискозиметрического, комплексонометрического анализа, газожидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и др. Основой теории и методологии работы являлись работы современных отечественных и зарубежных учёных в области физической химии пектиновых веществ.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Совмещение процессов гидролиз-экстракции и фракционирования приводит к выделению высокоочищенных компонентов распада протопектина в виде микрогеля и пектиновых веществ, различающихся по структуре, физико-химическим и молекулярно-массовым параметрам, а также по сорбционным и криопротекторным свойствам. Непрерывный поток реакционного раствора обеспечивает неизменность концентрации гидролизующего агента, что позволяет получать пектиновые полисахариды с высоким выходом и оптимальными физико-химическими параметрами и свойствами в широком диапазоне рН.

2. Содержание галактуроновой кислоты в продуктах реакции распада протопектина может быть использовано в качестве маркера при расчёте кинетических параметров процесса гидролиз-экстракции ПП, как при атмосферном, так и при повышенном давлении. При этом наблюдается высокая корреляция логарифма кажущихся констант распада связей, образованных остатками кислых и нейтральных моносахаридов в протопектине и в микрогеле, в координатах Аррениуса. Правильность данного подхода подтверждается высоким совпадением экспериментальных и расчётных данных.

3. Механизм распада протопектина в потоке реакционного раствора, независимо от вида сырья, представляет собой двухступенчатый процесс экстрагирования набухшего микрогеля из растительной клеточной стенки и последующее его фракционирование.

4. При повышенном давлении и температуре в режиме барофракционирования максимальный выход микрогеля наблюдается в начале процесса с последующим резким снижением. Выход пектиновых веществ и олигосахаридов увеличивается с последующей стабилизацией, что свидетельствует об ускорении процесса распада протопектина и смещении реакции в сторону образования водорастворимых компонентов.

5. Зависимость $Lg[\eta]$ от LgM изолированных фракций микрогеля и пектиновых веществ, независимо от происхождения, в рамках уравнения Марка-Куна-Хаувинка описывается прямой линией с коэффициентом корреляции, близком к единице, что подтверждает успешность совмещения стадий гидролиз-экстракции и фракционирования с получением однородных по структуре веществ.

6. Изолированные фракции ПВ и ОС хорошо совместимы с декстраном, являющимся полимером-основой крове- и плазмозамещающих препаратов, а также обладают криопротекторными свойствами: снижают температуры замерзания жидких лекарственных форм на его основе и улучшают их терапевтические свойства и безопасность, что обуславливает возможность применения препаратов в экстремальных климатических условиях.

7. Сорбционные процессы в изолированных фракциях МГ и ПВ носят смешанный характер. Наиболее благоприятный диапазон рН при этом составляет 3,5-6,0. Сорбционные свойства всех изученных фракций превышают нефракционированные образцы, что указывает на зависимость сорбционной ёмкости от концентрации свободной галактурановой кислоты.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы получили полное отражение в 19 публикациях, из которых 8 работ опубликовано в журналах Перечня ВАК и приравненных к ним, а также 45 материалах и тезисах конференций, симпозиумов, семинаров и 1 патенте.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов подтверждается достаточной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных приборов и оборудования с привлечением современных физико-химических методов исследования, методов системного анализа, а также успешным масштабированием разработанной технологии в промышленных масштабах.

Основные положения диссертационной работы были представлены: на XII Международной конф. (МК) молодых уч. (МолУ) по нефтехимии (Звенигород, 2018 г.); 5-ой МК «Конкурентоспособные материалы и технологические процессы» (Мишкольц, Венгрия, 2018 г.); Международном симпозиуме «Интеграция и интеграция науки и образования» (Ташкент, 2018 г.); Всерос. науч. конф. (НК) МолУ «Инновации молодежной науки» (Санкт-Петербург, 2019 г.); 5-ой МНК «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2019 г.); VI Всерос. конф. (ВК) с межд. участием (МУ) «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019 г.); XI ВНК МУ и школе МолУ «Химия и технология растительных веществ» сателлитной конференции XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 150-летию Периодической системы химических элементов (Сыктывкар, 2019 г.); 15-й МК МолУ «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2019 г.); ВНК МУ «Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей» (Санкт-Петербург, 2019 г.); VIII конференции МУ «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2020 г.); МНК «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (Санкт-Петербург, 2020 г.); XVII МНПК «Новые полимерные композиционные материалы» «Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2021 г.); ВК МУ «Теоретические и практические аспекты действия естественной и искусственной гипотермии на

организм» (Махачкала, 2021 г.); 5-й Рос. конф. МедХим-Россия 2021 (Волгоград, 2021 г.); VII Междисциплинарной конференции «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (Грозный, 2021 г.); МНК «Природные и синтетические полимеры для медико-технических целей» (Минск, Беларусь, 2022 г.); XVIII МНПК «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения» (Нальчик, 2022 г.); II ВНПК «Перспективные направления медицины будущего» (Дубна, 2022 г.); XIX МНПК «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023 г.).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. - физическая химия (химические науки), в частности: п.12. - физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов; п.3 - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п.7 - макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

Личное участие автора заключается в подготовке и проведении экспериментальных исследований. Сбор литературных источников, их обработка и анализ выполнены лично автором. Написание основных трудов осуществлены совместно с соавторами, а обобщение результатов работ в диссертации и формулирование основных идей - совместно с научным руководителем.

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 202 страницы, состоит из введения и 3 глав, посвященных литературному обзору, методикам эксперимента, результатам исследований и их обсуждению, выводов и приложений, включающих экспериментальные данные по выходу, составу и свойствам пектиновых полисахаридов, сведения о внедрении результатов диссертационной работы в производство, отчёт об исследовании эффективности и безопасности применения жидкого протопектина. Иллюстрирована 44 рисунками, 43 таблицами. Список использованной литературы включает 299 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертации, приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая и теоретическая ценность работы и её структура.

В первой главе представлен литературный обзор современного состояния исследований структуры и свойств пектиновых полисахаридов различного происхождения. Подробно рассмотрены способы их выделения при помощи различных методов: традиционной кислотной гидролиз-экстракции, ферментализа, механохимии и т.д. Дан детальный анализ преимуществ и

недостатков существующих способов получения пектина. Показано, что в основе большинства технологий лежит экстрагирование в закрытых системах под воздействием концентрированных реагентов и высоких температур, что приводит к ухудшению свойств пектиновых полисахаридов вследствие их деградации. Подчеркнуто, что для получения химически чистых веществ необходимо проведение фракционирования. В связи с этим обоснована актуальность настоящей работы, посвященной изучению процесса распада протопектина в потоке реакционного раствора с одновременным фракционированием продуктов реакции и выявлению взаимосвязи полученных веществ с их свойствами.

Во второй главе описаны методы подготовки растительного сырья. Гидролиз-экстракция проводилась традиционным методом (в статическом режиме), а также разработанными автором методами: комбинированного фракционирования и барофракционирования. Приведены физико-химические методы характеристики пектиновых полисахаридов: определение содержания галактуроновой кислоты, степени этерификации, моносахаридного состава, молекулярно-массовых параметров и др.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований распада протопектина различного сырья и изучения свойств продуктов реакции.

1. Гидролиз-экстракция и комбинированное фракционирование протопектина в потоке реакционного раствора

Комбинированное фракционирование (КФр). Измельчённое и набухшее сырьё помещают в реактор колонного типа, в который подаётся раствор гидролизующего агента (соляной кислоты) с требуемым значением рН. Устанавливают необходимую температуру и скорость потока реакционного раствора и проводят гидролиз-экстракцию. Из полученного элюата-гидролизата или разделённых 8 фракций после удаления твёрдых частиц фильтрацией последующим центрифугированием выделяют водонабухающую фракцию, условно названную микрогель (МГ). Далее, осаждением из оставшегося раствора трёхкратным объёмом этанола выделяют водорастворимые пектиновые вещества (ПВ) и выпариванием маточного раствора получают низкомолекулярные остатки – олигосахариды (ОС).

Барофракционирование (Бфр). Метод Бфр основан на методе КФр с включением в установку термоблока, в который с помощью нагнетательного насоса под давлением 152 кПа подаётся гидролизующий агент с необходимым рН. Для каждого из приведённых методов суммарное содержание МГ, ПВ и ОС в гидролизате принимается за содержание протопектина.

Установлено, что гидролиз-экстракция протопектина в потоке реакционного раствора приводит к увеличению выходов и содержания звеньев галактуроновой кислоты (ГК) в широком диапазоне рН (1,2-3,5), по сравнению с традиционными методами гидролиз-экстракции в статическом режиме (температура 365 К, продолжительность 60 минут при непрерывном

перемешивании). Показано, что независимо от вида фитомассы процесс извлечения пектиновых полисахаридов протекает с последовательным увеличением численных значений выходов ПВ и ОС. Кривая выхода МГ проходит через максимум, смещающийся к началу координат при повышенном давлении, что указывает на протекание сложной химической реакции поэтапного превращения нативного протопектина в микрогель, затем в пектиновые вещества и далее в олигосахариды (рис. 1, 2).

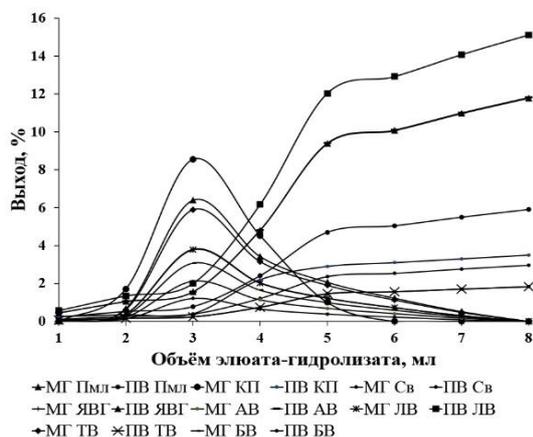


Рис. 1 – Содержание МГ и ПВ во фракциях протопектина при КФр.

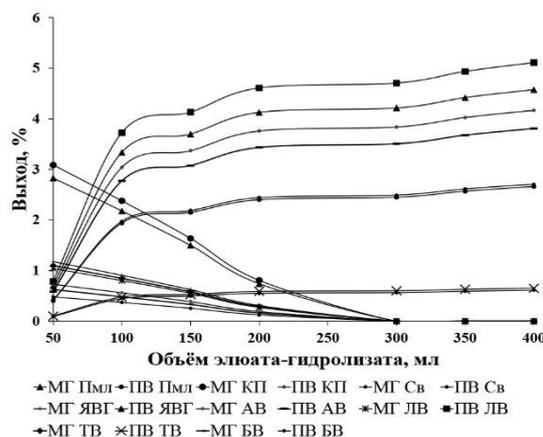


Рис. 2 - Содержание МГ и ПВ во фракциях протопектина при Бфр

Изменение основных физико-химических характеристик пектиновых полисахаридов, а именно содержания остатков звеньев галактуроновой кислоты, степени её этерификации (СЭ) и молекулярной массы (ММ) также проходят через область максимумов, совпадающих с выходами фракций, что даёт основание предположить, что при комбинированном фракционировании происходит разделение биополимеров не только по молекулярной массе, но и по структуре. При максимальном выходе фракций удастся получить высококачественные образцы МГ и ПВ с очень высоким содержанием ГК и СЭ (табл. 1).

Таблица 1 – Степень этерификации фракций и содержание звеньев ГК на примере протопектина помело (% по отношению к массе полисахарида)

V _{ЭГ} , мл	МГ				ПВ				ОС	
	ГК, %		СЭ, %		ГК, %		СЭ, %		ГК, %	
	КФр	Бфр	КФр	Бфр	КФр	Бфр	КФр	Бфр	КФр	Бфр
50	-	83,4	-	46,0	63,6	73,8	59,5	69,74	25,8	28,8
100	82,2	82,8	40,0	43,1	66,6	74,4	62,6	70,27	26,4	28,2
150	86,4	82,2	50,5	43,0	73,2	75,6	65,8	70,42	26,4	27,6
200	81,6	79,8	46,6	41,2	81,6	76,2	72,1	71,43	27,0	26,4
250	80,4	-	42,6	-	85,8	76,8	75,9	72,06	27,6	26,4
300	79,8	-	40,7	-	86,4	78,0	74,8	73,53	28,2	25,8
350	79,2	-	39,5	-	83,4	78,7	73,9	75,00	25,8	25,2
400	-	-	-	-	79,8	79,2	72,8	75,76	21,0	24,0

В формировании структуры макромолекул продуктов распада протопектина важное участие принимают звенья нейтральных сахаров (НС): арабинозы (Ara), рамнозы (Rha), глюкозы (Glc), маннозы (Man), ксилозы (Xyl) и галактозы (Gal). Установлено, что вне зависимости от метода получения в микрогеле, пектиновых веществах и олигосахаридах помело состав нейтральных сахаров представлен, в основном, арабинозой, галактозой и рамнозой. В продуктах распада протопектина свеклы преобладают звенья галактозы, рамнозы и арабинозы, при полном отсутствии ксилозы. Для фракций МГ, ПВ и ОС корзинки подсолнечника характерно высокое содержание рамнозы. При этом в пектиновых веществах и олигосахаридах КП наблюдается полное отсутствие маннозы. Как и для изолированных фракций МГ, ПВ и ОС помело и свеклы, в корзинках подсолнечника присутствуют звенья арабинозы, что указывает на лабильность связей Rha и Ara в протопектине и продуктах его распада всех исследованных видов фитомассы. Присутствие рамнозы указывает на ее локализацию в боковых цепях рамногалактуронана и возможность разрыва связей по данным участкам, что существенно улучшает физико-химические свойства целевых продуктов.

Таким образом, несмотря на некоторое различие, обусловленное влиянием природы сырьевого источника, в распределении остатков НС в продуктах распада протопектина, полученных в потоке реакционного раствора, моносахаридный состав микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов достаточно однороден. Соответственно, несмотря на то, что в протопектине звенья одних и тех же нейтральных сахаров могут быть одновременно локализованы и в основной, и в боковых цепях макромолекулы, в отличие от существующих методов получения пектиновых полисахаридов комбинированное фракционирование, как и при атмосферном, так и при повышенном давлении, позволяет получить вещества однородные по структуре, что решает одну из основных проблем физической химии пектиновых полисахаридов. В связи с этим необходимо детальное изучение механизмов процессов, протекающих в потоке реакционного раствора.

2. Механизм распада протопектина в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении

Комбинированное фракционирование проводили при температурах 333 К, 348 К, 358 К и 368 К. Параллельно проводили барофракционирование в аналогичных условиях при постоянном давлении 152 кПа и температурах 373 К, 393 К, 403 К и 413 К. Установлено, что увеличение температуры приводит к возрастанию суммарного распада ПП и выходов фракций ПВ для обоих процессов. Зависимости выходов всех фракций сохраняются при всех температурных режимах, смещаясь в область начала координат при повышенном давлении. Повышение температуры при КФр увеличивает содержание ГК и СЭ, как в МГ, так и в ПВ. Полученные данные были обработаны с использованием уравнения гидродинамики:

$$n_0 x = -n_0 \frac{1 + \beta}{\beta} \ln(1 - x) - k \frac{PV}{\beta RT} \quad (1)$$

где: n_0 – содержание ГК в ПП, мэкв/г-сырья; x – доля остатка ГК в ПП после распада, %; P – давление, атм.; V – объём колонки, см³; R – газовая постоянная, см³·атм/моль-град; T – температура, К; β и k – кажущиеся константы распада ПП.

Уравнение (1) позволяет оценить параметры реакции, проходящей по схеме ПП→МГ+ПВ. Используя рассчитанные значения β и k , установлено, что кажущиеся константы скоростей образования суммы микрогеля и пектиновых веществ описываются уравнением прямой линии в координатах Аррениуса с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9741$ для метода КФр и $R^2 = 0,9572$ для метода Бфр (рис. 3), что позволило оценить энергию активации процесса распада протопектина, равную $E_a=35$ кДж/(моль (ГК)) для КФр и $E_a=9$ кДж/(моль(ГК)) для Бфр. При этом снижение значения энергии активации при баропротекте указывает на резкое ускорение процесса распада протопектина в сторону образования водорастворимых пектиновых веществ.

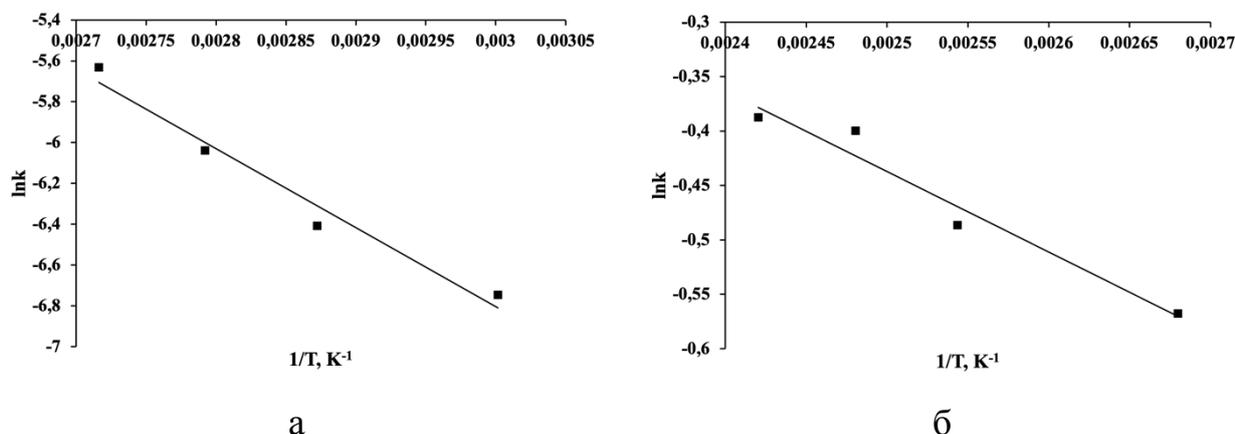


Рис. 3 - Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для распада ПП при КФр (а) и Бфр (б).

Учитывая доказанную последовательность образования структурных компонентов при разрыве связей в протопектине, для обработки данных применялось уравнение последовательной необратимой реакции, протекающей в потоке гидролизующего раствора:

$$k_1 = n_0 \frac{RT}{PV(1-K)} \left\{ -v_2(1-K) \ln(1-x) - [v_1 - 1 + K(1-v_2)]x + \frac{v_2 - v_1}{K} (1-x)^K - \frac{v_2 - v_1}{K} \right\}, \quad (2)$$

где: n_0 – содержание ГК в ПП, мэкв/г-сырья; x – доля остатка ГК в ПП после распада, %, R – газовая постоянная, см³·атм/моль-град, T – температура, К; P – давление, атм.; V – объём колонки, см³.

Константа K уравнения (2) рассчитывалась по уравнению:

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

где x_m – содержание ПП после завершения распада.

Зависимость констант скорости реакции распада ПП на МГ (k_1) и МГ на ПВ (k_2), описывается уравнением:

$$K = \frac{k_2 v_1}{k_1 v_2} \quad (4)$$

Скорости реакций распада v_1 и v_2 рассчитывались по формулам: $v_1 = n(\text{ГК})_{\text{МГ}}/n_0$, $v_2 = n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}/n_0$, где $n(\text{ГК})_{\text{МГ}}$ – и – $n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}$, – отношение массы галактуроновой кислоты в МГ и ПВ к молекулярной массе ($M(\text{ГК})_{\text{ост}}$) остатков ГК (175 Дал). Используя рассчитанные значения констант реакций с использованием уравнения Аррениуса были оценены значения кажущейся энергии активации процесса (рис. 4, 5), что позволило выявить механизм процесса. При атмосферном давлении энергия активации реакции образования микрогеля в области 100-200 мл для Пмл составляет 63; 83; 57 кДж/моль, соответственно. Для Св - 59; 75; 53 кДж/моль. Для КП – 55; 98; 59 кДж/моль. Далее, величина кажущейся энергии активации резко уменьшается и стабилизируется в области образования пятой-восьмой фракции микрогеля, принимая усредненные значения для Пмл – $20,70 \pm 1,91$ кДж/моль; для Св – 21 ± 2 кДж/моль; для Св - 21 ± 5 кДж/моль; для КП – 20 ± 1 кДж/моль. Значение $E(k_2)$ второй реакции при атмосферном давлении составляет $6 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-7}$ кДж/моль для альбеда помело, $-2 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ кДж/моль для свеклы и $-9 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-8}$ кДж/моль для корзинок подсолнечника.

При повышенном давлении кажущаяся энергия активации первой реакции для ПП помело в области формирования первой и второй фракций составляет 5 и 17 кДж/моль, для свеклы – 7 и 27 кДж/моль, для подсолнечника – 3 и 14 кДж/моль. Далее $E(k_1)$ резко снижается для всех видов исследованного сырья, принимая отрицательные значения. В аналогичной области величина кажущейся энергии активации второй реакции принимает значения 15 и 47 кДж/моль для ПП помело, 34 и 72 кДж/моль для ПП свекловичного жома, 12 и 42 кДж/моль – для ПП КП, после чего резко снижается.

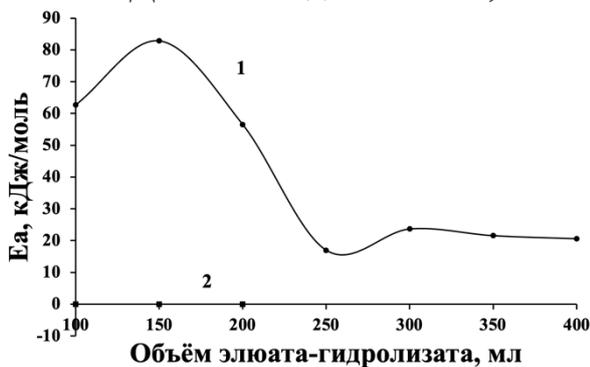


Рис. 4 - Зависимость E_a процесса распада ПП Пмл от объема элюата-гидролизата при КФр: 1 - $E(k_1)$, 2 - $E(k_2)$.

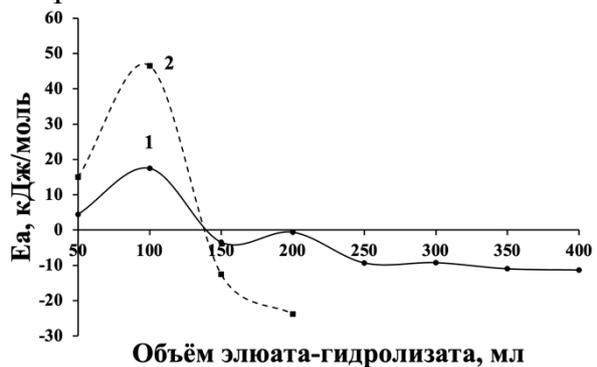


Рис. 5 - Зависимость E_a процесса распада ПП Пмл от объема элюата-гидролизата при БФр: 1 - $E(k_1)$, 2 - $E(k_2)$.

Оценённые значения энергии активации свидетельствуют, что при барофракционировании реакция протекает настолько быстро, что момент разрыва химических связей остатков звеньев галактуроной кислоты с ионами кальция и остатками клеточной стенки практически не удается зафиксировать.

Полученные данные демонстрируют неоднородность пектиновой макромолекулы по структуре, что подтверждает выявленный двухэтапный

механизм процесса распада протопектина. В начале процесса гидролиз-экстракции в потоке реакционного раствора происходит разрыв связей компонентов протопектина с растительной клеточной стенкой, образованных ионами кальция, что приводит к формированию высокомолекулярных продуктов реакции. Далее происходит диффузия проэкстрагированных пектиновых макромолекул в поток элюата-гидролизата с низкими значениями энергии активации. Воздействие высокого давления при барофракционировании приводит к резкому ускорению процесса гидролиз-экстракции, что приводит к смещению реакции в сторону формирования водорастворимых пектиновых веществ, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты.

3. Изучение молекулярно-массовой неоднородности пектиновых полисахаридов, полученных методом комбинированного фракционирования

Установлено, что изменение значений характеристической вязкости ($[\eta]$) и молекулярной массы фракций МГ и ПВ происходит аналогично закономерности изменения значений их выходов, проходя через соответствующие области максимумов (табл. 2). При этом наблюдается совпадение значений характеристической вязкости исходных и прошедших фракционирование биополимеров, что доказывает разделение целевых продуктов по молекулярной массе. Взаимосвязь $[\eta]$ и молекулярной массы полимеров в растворителе описывается уравнением Марка-Куна-Хаувинка (5):

$$[\eta]=KM^{\alpha} \quad (5)$$

Таблица 2 – Молекулярно-массовые параметры фракций МГ и ПВ

V _{ЭГ} , мл	Микрогель						Пектиновые вещества					
	Пмл		Св		КП		Пмл		Св		КП	
	M _w , кДа	M _w /M _n	M _w , кДа	M _w /M _n	M _w , кДа	M _w /M _n	M _w , кДа	M _w /M _n	M _w , кДа	M _w /M _n	M _w , кДа	M _w /M _n
50	-	-	-	-	-	-	30,4	1,9	34,3	2,5	38,0	1,8
100	219,0	3,8	301,5	2,9	382,7	3,9	44,3	1,6	45,8	2,4	52,2	1,7
150	832,8	2,6	1076,0	2,0	1592,7	3,2	77,4	1,3	80,3	1,8	71,8	1,6
200	708,8	2,9	898,3	2,2	1250,3	3,4	164,2	1,1	151,9	1,6	125,4	1,4
250	523,2	3,1	603,8	2,5	834,1	3,7	188,2	1,1	182,5	1,5	155,0	1,3
300	-	-	461,6	2,7	-	-	176,1	1,1	161,9	1,6	142,9	1,3
350	-	-	334,0	2,6	-	-	146,8	1,2	109,8	1,7	131,2	1,4
400	-	-	-	-	-	-	102,8	1,2	66,3	1,8	87,6	1,7

Зависимость логарифмов характеристической вязкости $[\eta]$ и среднемассовой ММ (M_w) (табл. 2) фракций МГ и ПВ, согласно уравнению $Lg[\eta] = LgK + \alpha LgM$, хорошо описываются уравнением прямой линии (рис. 6, 7), что позволило оценить значения величины K и α (табл. 3). Необходимо отметить достаточно высокое совпадение экспериментальных и расчетных ($M_{расч.}$) значений, а также низкий показатель полидисперсности полученных

фракций (M_w/M_n), что демонстрирует успешность применения разработанного подхода к совмещению процессов гидролиз-экстракции и хроматографического разделения пектиновых полисахаридов с получением однородных веществ не только по составу, но и по структуре основных цепей макромолекул.

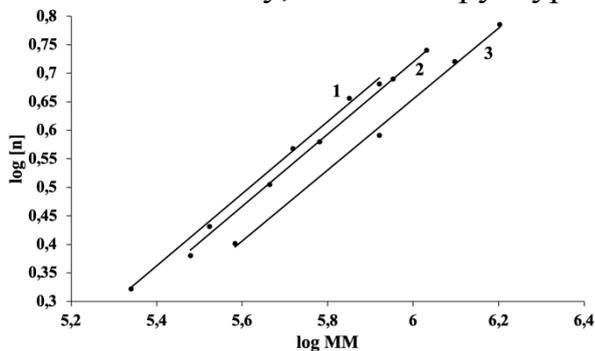


Рис. 6 – Зависимость $\log [\eta]$ от $\log MM$
 МГ: 1 – Пмл; 2 – Св; 3 – Кп.

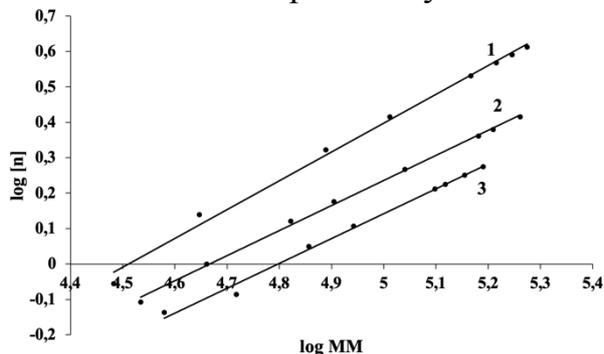


Рис. 7 - Зависимость $\log [\eta]$ от $\log MM$
 ПВ: 1 – Пмл; 2 – Св; 3 – Кп.

Таблица 3 – Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка для МГ и ПВ

Параметр	МГ			ПВ		
	Пмл	Св	Кп	Пмл	Св	Кп
$[\eta]$ сред, дл/г	3,30	3,75	4,44	2,76	1,72	1,37
$M_{w \text{ эксп.}}$, кДал	468,86	620,75	1028,37	116,35	105,98	100,38
$MM_{\text{расч.}}$, кДал	466,00	625,96	1031,32	118,08	96,28	101,41
$K \cdot 10^{-4}$	8,86	8,36	8,30	2,15	4,98	4,29
α	0,63	0,63	0,62	0,81	0,71	0,70
R^2	0,9974	0,9973	0,9965	0,9942	0,9982	0,9927

4. Реологические характеристики водных растворов поли- и олигосахаридов в широком диапазоне температур

Реологические характеристики водных растворов пектиновых веществ, а также изолированных фракций олигосахаридов, полученных в потоке реакционного раствора были изучены с использованием реометра MCR301 фирмы «Anton Paar» в двойном цилиндрическом измерительном узле DG26.7-SN4044 (DIN 54453) и простом цилиндрическом измерительном узле CC17-SN11329 (ISO 3219) в сдвиговом и динамическом режимах в широком диапазоне температур.

Установлено, что условный предел текучести, характеризующий прочность полимерной структуры, для водных растворов пектиновых веществ равен 0,08 Па и для олигосахаридов - 0,01÷0,07 Па, что свидетельствует о неньютоновской природе и слабой надмолекулярной структуре исследуемых образцов ПВ и ОС. Температура замерзания раствора ПВ составляет минус 6,1 °С, а ОС - минус 9,8 °С. Температура плавления пектиновых веществ составляет +3,1 °С. Энергия активации вязкого течения раствора пектиновых веществ при снижении температуры составляет 38 кДж/моль ($R^2 = 0,997$), раствора олигосахаридов – 19 кДж/моль ($R^2 = 0,997$). При повышении

температуры для раствора ПВ энергия активация принимает значение, равное 36 кДж/моль ($R^2 = 0,961$).

Выявленная более низкая температура замерзания (ТЗ) олигосахаридов дала возможность создать на их основе фармакологически активные криофилактические среды (КриоС) с добавлением декстрана (ММ = 40000 Da). Установлено, что для всех составов после замораживания и незначительной выдержки реологические характеристики не изменяются, что свидетельствует о неизменности состава композиций (табл.4) и даёт возможность рассматривать их в качестве перспективных компонентов лекарственных средств.

Таблица 4 – Температура замерзания композиций на основе КриоС

Состав	Вязкость (мПа·с) при $\dot{\gamma} = 10 \div 1000, \text{c}^{-1}$	ТЗ, °С
CryoS -7,5-p-60	5,50 ± 1,0%, 2 теста	-9,8
CryoS -7,5-p-150	6,66 ± 4,0%, 2 теста	-11,7
CryoS -7,5-a-15	6,58 ± 3,0%, 2 теста	-12,2
CryoS -7,5-p-30	6,57 ± 3,0%, 2 теста	-9,7
CryoS -7,5-p-180	6,83 ± 1,4%, 2 теста	-11,8
CryoS -7,5-p-120	7,00 ± 1,8%, 2 теста	-10,5
CryoS -7,5-p-15	6,38 ± 40,0%, 1 тест	-9,1
CryoS -7,5-a-30	6,15 ± 3,5%, 3 теста	-12,3
CryoS -7,5-a-90	7,17 ± 1,8%, 2 теста	-14,0
CryoS -7,5-p-90	7,10 ± 12,0%, 2 теста	-10,5
CryoS -7,5-a-150	8,70 ± 3,5%, 4 теста	-15,9
CryoS -7,5-a-180	8,70 ± 4,0%, 11 тестов	-16,3
CryoS -7,5-a-60	9,96 ± 2,5%, 2 теста	-12,5
CryoS -7,5-a-120	9,65 ± 1,0%, 2 теста	-14,3
* CryoS – криофилактическая среда (декстран 7,5 %), а – яблочные выжимки, р – альбедо помело, 15-180 – продолжительность гидролиз-экстракции, мин; ** В процентах - относительное стандартное отклонение		

5. Кинетико-термодинамические закономерности сорбции ионов тяжёлых металлов и токсинов изолированными фракциями ПП

Процесс сорбции изолированными фракциями микрогеля и пектиновых веществ изучен на примере ионов кадмия и свинца. Был выявлен наиболее благоприятный диапазон рН – 3,5-6,0. Изучение зависимости величины сорбционной ёмкости от равновесной концентрации сорбата проводили при температуре 298 К, продолжительности процесса инкубации 120 минут, рН = 6,0 (рис. 8). Для обработки полученных данных использованы уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха. Изучение скорости протекания сорбционных процессов изолированными фракциями микрогеля и пектиновых веществ проводилось при температуре 298 К, рН=6,0, максимальной концентрацией сорбата при продолжительности процесса инкубирования от 5 до 120 минут (рис. 9).

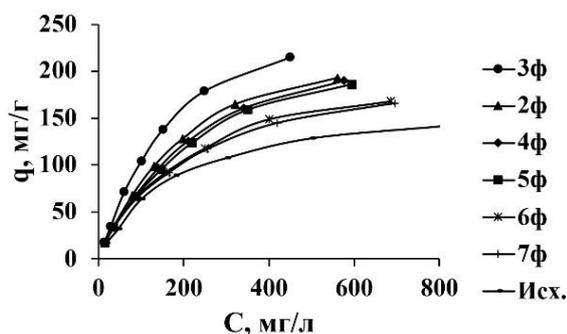


Рис. 8 - Изотермы сорбции ионов кадмия фракциями МГ помело.

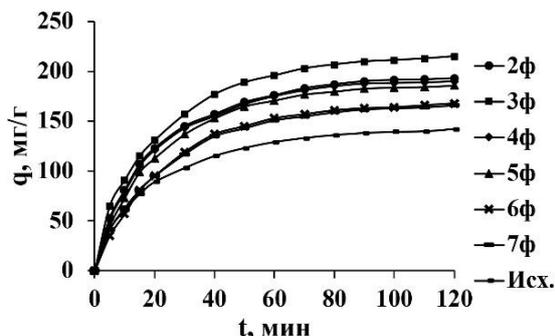


Рис. 9 - Зависимость сорбционной ёмкости фракций МГ Пмл от времени.

Учитывая выявленную схожесть процессов, далее результаты представлены на примере микрогеля. Выявлено, что во всем диапазоне концентраций наибольшую сорбционную активность проявляют фракции МГ и ПВ, обладающие наибольшими молекулярной массой и содержанием галактуроновой кислоты (табл. 5).

Термодинамика сорбции была изучена в диапазоне температур от 298 К до 318 К, продолжительности процесса инкубирования 120 минут, рН=6,0 и максимальной концентрацией сорбата. Термодинамические параметры: энтальпию (ΔH°), энтропию (ΔS°) и свободную энергию Гиббса (ΔG°) оценивали по следующим уравнениям:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \cdot 1000 \quad (6)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (8)$$

где q_e – сорбционная ёмкость сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_e – равновесная концентрация, мг/л; R – постоянная закона идеального газа (8,314 Дж/моль·К); T – температура, К, K_D – константа распределения сорбата в сорбенте, л/г.

Таблица 5 – Коэффициенты связывания ионов кадмия фракциями МГ Пмл

Образец	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	b	q_{\max} , мг/г	R^2	KF	n	R^2
МГ-Пмл-2ф	0,0043	277,78	0,9947	3,07	1,46	0,9811
МГ-Пмл-3ф	0,0047	322,58	0,9938	3,21	1,38	0,9725
МГ-Пмл-4ф	0,0041	270,27	0,9955	3,03	1,47	0,9854
МГ-Пмл-5ф	0,0042	263,16	0,9940	3,14	1,50	0,9774
МГ-Пмл-6ф	0,0050	217,39	0,9973	3,61	1,62	0,9772
МГ-Пмл-7ф	0,0050	212,77	0,9976	3,65	1,64	0,9788
МГ-Пмл-исх.	0,0058	172,41	0,9978	3,88	1,76	0,9629

Установлено, что с повышением температуры сорбционная способность фракций МГ и ПВ снижается. Для всех исследованных образцов $\Delta G^\circ < 0$, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов сорбата из

водного раствора в фазу сорбента. Энтропия системы имеет отрицательные значения, что может быть обусловлено тем, что ионы сорбата снижают лабильность пектиновой макромолекулы, приводя к компактизации биоматриц (табл. 6).

При продолжительности процесса от 5 до 120 минут с использованием уравнений Лагергрена, Хо-Маккея, Бойда-Адамсона и Морриса-Вебера оценены кинетические параметры сорбции ионов тяжёлых металлов, белков и токсинов изолированными фракциями пектиновых полисахаридов. Установлено, что наибольшая интенсивность сорбционных процессов наблюдается в течение первых 30-40 минут, после чего скорость связывания замедляется. При этом структурные особенности продуктов распада ПП оказывают существенное влияние на кинетику сорбционных процессов. Для изолированных фракций пектиновых веществ резкое замедление сорбции наблюдается при достижении степени насыщения более 0,5. А для полимера с сетчатой структурой – микрогеля – 0,7-0,8.

Таблица 6 - Термодинамические параметры сорбции ионов кадмия МГ Пмл

Образец	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	ΔG° , кДж/моль			
			T, К			
			298	303	313	318
МГ-Пмл-2ф	-24,47	-33,56	-14,46	-14,29	-13,96	-13,79
МГ-Пмл-3ф	-33,44	-61,00	-15,25	-14,95	-14,34	-14,03
МГ-Пмл-4ф	-24,79	-35,08	-14,34	-14,16	-13,81	-13,64
МГ-Пмл-5ф	-23,45	-30,95	-14,22	-14,06	-13,75	-13,60
МГ-Пмл-6ф	-20,37	-22,52	-13,66	-13,55	-13,32	-13,21
МГ-Пмл-7ф	-20,39	-22,79	-13,59	-13,48	-13,25	-13,14
МГ-Пмл-исх	-22,05	-30,89	-12,84	-12,69	-12,38	-12,23

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации не превышают 50 кДж/моль, что указывает на смешанный механизм сорбции с диффузией в качестве скоростьопределяющей стадии и химической реакцией взаимодействия сорбата с сорбентами, определяющей эффективность процесса. Таким образом, сорбционный процесс представляет собой совокупность параллельно и последовательно идущих диффузионных и химических процессов.

Установлено, что во всем изученном диапазоне рН, температур и концентраций изменение сорбционной ёмкости имеет зависимость, идентичную изменению численных значений выходов фракций, содержанию звеньев ГК, ММ и СЭ. Данный факт находит свое объяснение при учёте структурных особенностей галактуроновой кислоты. При пересчёте на содержание свободной галактуроновой кислоты наблюдается прямая корреляция между свободными участками ГК, сорбционной ёмкостью, прочностью образовавшихся связей и количеством активных центров, вне зависимости от происхождения пектинового полисахарида (рис. 10). Таким образом, проведенные исследования вносят вклад в изучение кинетико-

термодинамических закономерностей сорбционных процессов, характерных для пектиновых полисахаридов, а также дают возможность, используя предложенный способ оценки содержания свободной галактуроновой кислоты, прогнозировать эффективность при создании новых энтеросорбентов на основе пектиновых полисахаридов и их производных. Аналогичные исследования были успешно проведены с использованием модельных белков и токсинов в качестве сорбатов.

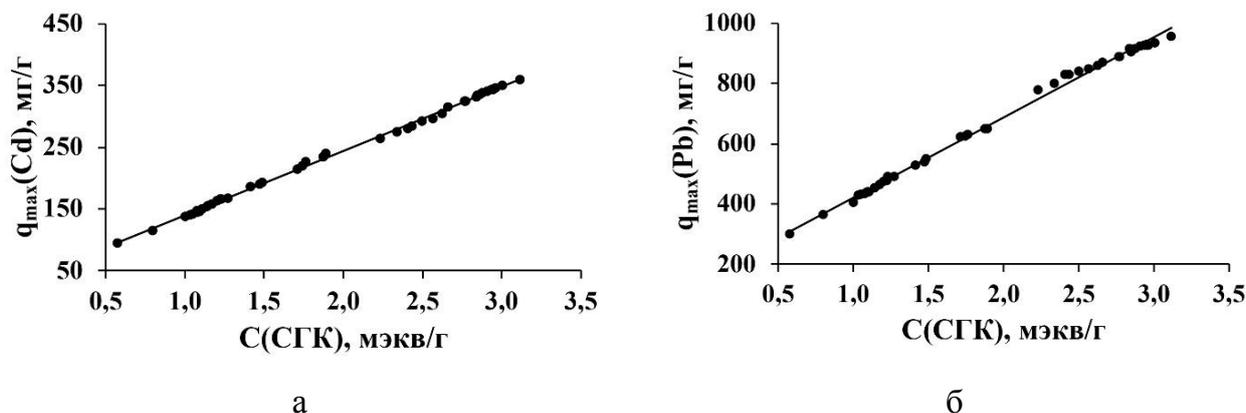


Рис. 10 - Прямая зависимости сорбционной способности по отношению к ионам кадмия (а) и свинца (б) от концентрации свободных звеньев ГК.

6. Практическое применение пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе

Медицинский пектин в жидкой форме. Полученные результаты легли в основу технологии производства пектина в жидкой форме, способность которого выводить из организма токсины, тяжёлые металлы, радионуклиды и другие вредные вещества, снижать содержание билирубина, холестерина, мочевой кислоты, глюкозы в крови и др. подтверждена клиническими испытаниями.

Инфузионные плазмозамещающие растворы. Полученные результаты позволили разработать эффективные изотонические и гипертонические инфузионные растворы (ИР) на основе декстрана и фракций олигосахаридов. Установлено, что полученные ИР по эффективности и безопасности превышают препараты сравнения, способны сохранять текучесть до минус 13,0 – 17,2 °С, физико-химическую стабильность в диапазоне температур от минус 50 °С до +50 °С и могут быть использованы для оказания неотложной помощи на догоспитальных этапах, в том числе в экстремальных климатических условиях, так и при проведении заместительной инфузионной терапии в условиях клиники.

Таким образом, проведённые исследования вносят вклад в физическую химию пектиновых полисахаридов, проливая свет на строение сложнейшего природного макромолекулярного комплекса – протопектина, демонстрируя неоднородность пектиновой молекулы, давая возможность получить чистые изолированные фракции однородные по структуре и молекулярной массе. А также полученные результаты имеют важное практическое значение, являясь

основой для новых импортозамещающих технологий производства пектинов с высокими эксплуатационными характеристиками и специальными свойствами, направленными на улучшение здоровья и качества жизни населения Российской Федерации.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены структурные, молекулярно-массовые и сорбционные характеристики изолированных фракций пектиновых полисахаридов различного сырья, полученные комбинированным фракционированием в потоке реакционного раствора при атмосферном давлении, а также в условиях повышенного давления и температуры. Установлено, что данные процессы приводят к получению химически чистых веществ с однородной структурой и более выраженными сорбционными свойствами по сравнению с нефракционированными образцами.

2. Установлен механизм распада протопектина различного сырья в потоке реакционного раствора при атмосферном давлении, а также в условиях повышенного давления и температуры. На основе необратимой реакции первого порядка распада протопектина на сумму микрогеля и пектиновых веществ ($ПП \rightarrow МГ+ПВ$) и последовательной реакции распада ПП с образованием промежуточного соединения – микрогеля ($ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$) в потоке, оценены кинетические параметры и значения кажущейся энергии активации обоих процессов в режимах комбинированного фракционирования и барофракционирования. Показана высокая корреляция зависимости $\ln k$ от обратной температуры по двум механизмам.

3. Установлен факт резкого снижения значений энергии активации $E(k_1)$ распада протопектина в начале гидролиз-экстракции с последующей стабилизацией, что связано с двухступенчатым процессом: экстрагированием набухшего микрогеля и последующим его фракционированием по гель-хроматографическому механизму.

4. Установлено, что, независимо от вида сырья, повышение давления и температуры в режиме барофракционирования приводит к смещению реакции распада ПП в сторону формирования пектиновых веществ и олигосахаридов с оптимальными физико-химическими свойствами.

5. Показано, что для изолированных фракций микрогеля и пектиновых веществ, независимо от происхождения, наблюдается высокая корреляция зависимости $Lg[\eta]$ от LgM , что свидетельствует о структурной однородности полученных веществ.

6. Впервые в широком диапазоне температур изучены реологические характеристики фракций пектиновых полисахаридов и композиций на их основе. Выявлена способность низкомолекулярных продуктов реакции распада протопектина снижать температуры замерзания их водных растворов до -20°C , что даёт возможность рассматривать их в качестве перспективных компонентов лекарственных средств.

7. Впервые изучены кинетико-термодинамические закономерности сорбционных процессов в изолированных фракциях пектиновых полисахаридов

различного происхождения. Рассчитанные термодинамические и кинетические параметры позволили установить, что скорость сорбции на полученных пектиновых сорбентах определяют диффузионные процессы, а эффективность – химическая реакция взаимодействия сорбатов с микрогелем и пектиновыми веществами, а сам процесс носит смешанный характер. Установлена взаимосвязь структуры пектиновых полисахаридов с сорбционными свойствами, которые зависят от концентрации свободной галактуроновой кислоты.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Работы, опубликованные в журналах, входящих в Перечень ВАК и приравненных к ним:

1. **Slobodova D.A.** Combined Fractionation of Protopectin Degradation Products / D.A. Slobodova, R.M. Gorshkova, N.P. Novoselov, E.F. Panarin // *Fibre Chemistry*. - 2020. - Vol. 51. - No. 5. - P. 333 - 339.

2. **Slobodova D.A.** Kinetics of Sequential Protopectin Degradation in a Flowing Reaction Solution / D.A. Slobodova, R.M. Gorshkova, N.P. Novoselov, D.Kh. Khalikov // *Fibre Chemistry*. - 2020. - Vol. 52. - P. 291-296.

3. Gorshkova, R.M. Multiplexed Immunochromatographic Test-System for Rapid Diagnosis of Acute Heart Failure / R.M. Gorshkova, **D.A. Slobodova**, N.P. Novoselov, P.P. Gladyshev // *Fibre Chemistry*. - 2020. - Vol. 52 - P. 247-250.

4. **Слободова, Д.А.** Термодинамика сорбционных процессов в сорбентах на основе пектиновых полисахаридов / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, П.П. Гладышев // *Химические волокна*. – 2023. - № 5. – С. 18-26.

5. Горшкова Р.М. Влияние рН гидролизующего агента на распад протопектина в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции / Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, **Д.А. Слободова**, А.Б. Успенский, А.А. Слободов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. - 2017. - №40 (66). - С.80-83.

6. Горшкова Р.М. Распад протопектина под действием кислотных катализаторов / Р.М. Горшкова, Д.Х. Халиков, **Д.А. Слободова**, А.Б. Успенский, А.А. Слободов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. - 2018. - №43(68). - С.7-11.

7. **Slobodova D.** Barofractionation as an Innovative Method to Obtain Pectic Polysaccharides/ D.Slobodova, R. Goshkova, N. Novoselov, S. Pankov // *Key Engineering Materials*. - 2021. - Vol. 899. - P. 599-605.

8. Goshkova R. Cryophylactic Solution Based on Pectic Oligosaccharides for the Creation of New Dosage Forms / R. Gorshkova, **D. Slobodova**, N. Novoselov, S. Pankov // *Key Engineering Materials*. - 2021. - Vol. 899. - P. 585-598.

Публикации в других рецензируемых научных изданиях:

9. Gorshkova R. Physico-chemical and molecular-mass parameters of pectin polysaccharides obtained under high temperatures and pressures / R. Gorshkova, D. Khalikov, **D. Slobodova**, A. Uspensky, A. Slobodov // *IOP Journal of Physics: Conference Series*. - 2018. - Vol. 1045 - 012014.

10. Gorshkova R. Influence of the parameters of hydrolysis-extraction high-temperature process on epyyield, physico-chemical and molecular mass

characteristics of pectin substances / R. Gorshkova, **D. Slobodova**, A. Uspensky, A. Slobodov // IOP Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol. 1045 - 012015.

11. Gorshkova R. Kinetics of protopectin decomposition in vegetable raw material under high temperatures and pressures / R. Gorshkova, D. Khalikov, **D. Slobodova**, A. Slobodov // IOP Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol. 1045 - 012012.

12. Gorshkova R. Mathematical modeling of protopectin decomposition under high temperatures and pressures / R. Gorshkova, D. Khalikov, **D. Slobodova**, A. Slobodov // IOP Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol. 1045 - 012013.

13. **Слободова Д.А.** Физико-химические и молекулярно-массовые параметры пектиновых полисахаридов, полученных методом бароэкстракции в статическом режиме / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев, Д.Х. Халиков, Н.П. Новосёлов, Е.Ф. Панарин // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2019. - N 3. - С. 92-98.

14. Горшкова Р.М. Влияние параметров бароэкстракции в статическом режиме на выход, физико-химические и молекулярно-массовые параметры пектиновых веществ / Р.М. Горшкова, **Д.А. Слободова**, М.В. Валиев, Д.Х. Халиков, Н.П. Новосёлов, Е.Ф. Панарин // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2019. - N 3. - С. 80-86.

15. **Слободова Д.А.** Кинетика распада протопектина растительного сырья в процессе бароэкстракции в статическом режиме / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, М.В. Валиев, Д.Х. Халиков, Н.П. Новоселов, Е.Ф. Панарин // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2019. - N 3. - С. 87-91.

16. **Слободова Д.А.** Кинетика распада протопектина вторичной фитомассы в потоке реакционной среды / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, Н.П. Новоселов, Д.Х. Халиков, Н.Ф. Уварова // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. - N 2. - С. 81-86.

17. **Слободова Д.А.** Термообратимое гелеобразование пектиновых полисахаридов, полученных методом комбинированного фракционирования / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, С.А. Панков, Н.П. Новоселов, Д.Х. Халиков // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. - N 2. - С. 95-98.

18. **Слободова Д.А.** Реология водных растворов олиго- и полисахаридов в широком диапазоне температур / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, С.А. Панков, Б.С. Ёрова, В.Ю. Елоховский, Е.Ф. Панарин, Н.П. Новоселов, Д.Х. Халиков // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. - N 2. - С. 102-106.

19. **Слободова Д.А.** Некоторые аспекты практического применения криофилактических сред на основе олигосахаридов / Д.А. Слободова, Р.М. Горшкова, В.Ю. Елоховский, Е.Ф. Панарин, Н.П. Новоселов // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. - N 3. - С. 91-97.

Патент:

1. Инфузионные плазмозамещающие растворы на основе декстрана [Текст]: пат. 2794489 Рос. Федерация: МПК А61К 31/721, А61К 33/14, А61К 47/36, А61Р 7/08 Бояринцев В.В., Трофименко А.В., Кударов М.А., Фильков Г.И., Бирюков С.А., Антюфьева Д.А., Волкова М.В., Горшкова Р.М., **Слободова Д.А.**, Рогов О.А., Шперлинг И.А., Крупин А.В., Шперлинг Н.В., Швец А.О., Матвеева Н.Н., Комягин С.Е.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство обороны Российской Федерации. - № 2021125045; заявл. 23.08.2021; опубл. 19.04.2023, Бюл. № 11.

Подписано в печать 31.01.2024. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 23.

Издательство Тверского государственного университета

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.