

УДК 547.458.88+664.292

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНА, ВЫДЕЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© *Л.Б. Азимова**, *А.В. Филатова*, *М.Ю. Мухамеджанова*, *А.С. Тураев*

*Институт биоорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83,
Ташкент, 100125 (Узбекистан), e-mail: luiza8181@mail.ru*

Разработан способ извлечения модифицированного пектина из растительного сырья путем использования СВЧ-излучения на стадии промывания. Исследованы реологические свойства 5.0% водных растворов яблочных ПВ, полученных при воздействии СВЧ-излучения различных мощностей: 300, 450 и 600 Вт, а также ПВ, полученного традиционным способом, при температурах 25, 40, 55, 70 °С. Показано, что применение СВЧ-излучения позволяет совершенствовать способ получения пектинов с возможностью повышения выхода пектиновых веществ и регулирования их структуры и свойств. Изучены реологические свойства концентрированных водных растворов пектинов, полученных путем воздействия СВЧ-излучения различных мощностей. Показано, что все изученные системы растворов ПВ являются неньютоновскими жидкостями с псевдопластичным типом аномалии вязкого течения, определяемым величинами мощностей микроволновой энергии. Оценены величины кажущихся энергий активации вязкого течения растворов, являющихся косвенной характеристикой прочности структур системы. Получена информация о строении и об изменении структуры их концентрированных растворов под действием внешних сил и температуры в процессе вязкого течения. Показано, что величины мощности СВЧ-излучения являются основным фактором, определяющим строение молекулярных матриц пектиновых веществ и структуру их концентрированных водных растворов.

Ключевые слова: пектин, СВЧ-излучение, реологические свойства, концентрированные растворы, эффективная вязкость, напряжение сдвига, энергия активации вязкого течения.

Введение

В настоящее время актуальными и перспективными являются исследования, направленные на разработку прогрессивных, научно обоснованных технологий производства пектинов с заданными свойствами [1–6]. Проблема изучения возможности использования сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения для получения высокомолекулярного желирующего пектина представляет большой научный и практический интерес, поскольку это позволит существенно интенсифицировать процесс выделения пектиновых веществ (ПВ) [1, 7].

СВЧ-поле способно резко ускорять протекание различных химических реакций, осуществлять быстрый объемный нагрев многих жидких и твердых веществ, повышать эффективность отделения пектинов, реализовать химические превращения, происходящие под влиянием термических и иных воздействий [8–11]. Однако на современном этапе практически отсутствуют теоретические и экспериментальные исследования по разработке технологии производства ПВ с использованием СВЧ-излучения с целью получения модифицированных пектинов с прогнозируемым составом и свойствами. Исходя из этого, решаемой в настоящей работе задачей является разработка технологии получения ПВ с использованием СВЧ-излучения различных мощностей на стадиях промывания и изучения свойств модифицированных ПВ.

В этом аспекте исследование реологических свойств ПВ из яблочных отжимок, полученных путем воздействия микроволновой энергии, весьма информативно для определения преимуществ применения нетрадиционного метода, поскольку именно реологические свойства наиболее чувствительны к изменениям молекулярной структуры полисахаридов.

Азимова Луиза Бахтияровна – младший научный сотрудник, e-mail: luiza8181@mail.ru

Филатова Альбина Васильевна – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: albfil@mail.ru

Мухамеджанова Муяссархон Юсуфджановна – старший научный сотрудник, e-mail: mukhamedjanova_m@mail.ru

Тураев Аббасхан Сабирханович – доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник, e-mail: abbaskhan@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: ПВ из яблочных отжимок, полученные при воздействии СВЧ-излучения различных мощностей на стадии промывки, а также полученные традиционным способом по методике [12].

Для получения пектина сырье было очищено от водорастворимых компонентов экстрагированием водой при соотношении 1 : 10 под воздействием СВЧ-лучей на микроволновой установке Samsung QW71XR с частотой 2450 МГц при следующих установленных мощностях: 300, 450, 600 Вт.

Для получения очищенного пектина сухой концентрат был помещен в сосуд, в котором предварительно приготовлен 60% этиловый спирт. Экстракция водорастворимых углеводов была проведена в соотношении сухой концентрат – экстрагент – 1 : 4 в течение 30 мин при 30–40 °С и перемешивании. После экстракции суспензия была подана на разделение. Осадок был промыт 60% этиловым спиртом. Далее суспензия была обработана 3% раствором соляной кислоты в 60% спирте, при соотношении 1 : 4 и температуре 30–40 °С в течение 48 ч и периодическом перемешивании. После окончания процесса демеоксилирования суспензия была разделена, промыта, из полученного субстрата была удалена вода 60, 85 и 96% спиртом, а далее высушена. Для сравнения проведена экстракция водой при аналогичных режимах, но вместо СВЧ-излучения использовали традиционный способ [12] нагрева при варьировании времени и мощности.

Молекулярные массы M_w определены методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) на жидкостном хроматографе, состоящем из плунжерного насоса Merk-Hitachi L-6000A, рефрактометрического детектора Shodex RI-101, детектора многоугольного рассеяния лазерного света (МРЛС) DAWN NSP, Watt Technology (США), ручного инжектора проб Rheodine 2104, дегазатора элюента и двух термостатированных при 25 °С хроматографических колонок PL Aquagel-ОН Mixed, соединенных последовательно. Длина и внутренний диаметр каждой колонки составляли 300 и 7.5 мм, соответственно. Элюентом служил водный раствор NaCl с концентрацией 0.274 моль/л. Объем вводимой пробы – 100 мкл. Объемная скорость подачи элюента составляла 0.1 мл/мин. Растворы полимеров перед вводом в хроматографическую колонку пропускали через фильтр с размером пор 0.22 мкм. Анализ образцов ПВ с помощью МРЛС осуществляли на длине волн 632.8 нм [13, 14].

Исследования реологических свойств концентрированных 5.0% водных растворов ПВ проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с рабочим узлом из коаксиальных цилиндров в интервале напряжений $(1.6-3 \cdot 10^3)$ Па и скоростей сдвига $(0.2-1.3 \cdot 10^3)$ с⁻¹ при температурах 25, 40, 55, 70 °С.

Для описания течения растворов ПВ использовались характеристики, получаемые в условиях сдвигового течения: определение зависимости скорости деформации от напряжения сдвига $\lg D=f(\lg \tau)$ и числовых значений ее параметров, где τ – напряжение сдвига, т.е. сила, действующая касательно к ламинарно перемещающимся слоям, отнесенная к единице площади, D – градиент скорости (скорость деформации сдвига), характеризующий изменение скорости на единицу расстояния, измеряемой под прямым углом к направлению скорости (с⁻¹), или определения зависимости $\lg \eta=f(\lg \tau)$ эффективной вязкости η от напряжения сдвига τ [15, 16]. Графически указанная функция выражается кривой течения.

Размеры величин «вязкостных объемов» V^* или среднестатистических размеров кинетических единиц V^* рассчитывали по формуле

$$V^* = \frac{2K[E/R - (\ln \eta - \ln A \cdot \tau) \cdot T]}{\tau}, \quad (1)$$

где K – константа Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; τ – напряжение сдвига; T – абсолютная температура, К, $(T=273 + t^\circ\text{C})$; $A\tau$ – предэкспоненциальный множитель, имеющий смысл вязкости при бесконечно высокой температуре; E – кажущаяся энергия активации вязкого течения, определяемая из тангенса угла наклона зависимости $\lg \eta=f(1/T)$. Величиной $A\tau$ пренебрегают из-за очень маленького значения [17].

Обсуждение результатов

1. *Получение ПВ с использованием СВЧ-излучения.* Разработан способ извлечения модифицированных ПВ из растительного сырья путем использования СВЧ-излучения на стадии промывания сырья от водорастворимых компонентов. Количество и качество экстрагированного пектина зависит от источника сырья и от

выбора условий экстракции, таких как pH, температура и время экстракции, а также метода совершенствования процесса получения ПВ (СВЧ-излучения) [12].

В настоящем исследовании были использованы сухие яблочные выжимки. В яблочных выжимках пектиновые вещества находятся в виде пектина и протопектина. Для перевода протопектина в пектин был проведен гидролиз растворами минеральных и органических кислот. Наиболее приемлемым экстрагентом для извлечения пектина является 0.15% ортофосфорная кислота (1 : 15) при температуре 90 °С [12] и перемешивании в течение 40 мин. Кислотность, при которой происходила экстракция, оставалась постоянной (pH=3).

Дополнительная кислотная экстракция пектиновых веществ при pH 1.5–2.5 и температуре 80–85 °С приводит к значительному разрушению ковалентных связей между остатками рамнозы и арабинозы, что приводит к выделению линейных молекул пектина с более высоким содержанием полигалактуроновой кислоты и улучшает стерические факторы при дальнейшей деэтерификации пектина. Кроме этого, в кислой среде протекает нуклеофильное замещение через стадию протонизации кислорода эфирной группы (образование оксониевой соли), приводящее к уменьшению энергии СН-группы. По мере того как уменьшается энергия отщепляющейся группы при реакции замещения, должна не только возрастать скорость реакции, но и процесс разрыва связи должен превалировать над процессом образования связи.

Исследования по изучению физико-химических и реологических свойств были проведены с образцами пектиновых веществ, полученных при следующих установленных мощностях: 300, 450, 600 Вт.

Результаты исследований физико-химических показателей выделенных пектинов представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, выход пектина из растительного сырья, обработанного СВЧ-излучением при промывании дистиллированной водой, практически в 2 раза выше, чем из сырья, не обработанного в поле СВЧ. Это объясняется тем, что обработка капиллярно-пористых материалов в электромагнитном поле сверхвысоких частот при промывке интенсифицирует внутренние массо- и влагоперенос благодаря совпадению по направлению температурного и влажностного градиентов. В результате поглощения энергии излучения обрабатываемым продуктом происходит локальное разрушение мембран клеток (в основном по водородным связям) при сохранении ее общей целостности. Кроме того, СВЧ-нагрев позволяет создавать в клетке, порах и капиллярах обрабатываемого продукта избыточное давление, приводящее к увеличению характерных радиусов пор. Это дает возможность гидролизующему агенту быстрее проникать в поры растительной ткани, а прогидролизованному пектину свободно экстрагироваться из сырья в раствор [8].

Анализ качественных показателей пектинов позволил установить высокую степень этерификации пектинов, полученных с использованием СВЧ-излучения и традиционным способом. Уронидная составляющая пектинов всех образцов невелика. Для образцов, полученных с использованием СВЧ-излучения, ее значения несколько выше, чем у образцов, полученных традиционным способом. Так, при извлечении пектина без СВЧ-излучения, выделяется пектин с уронидной составляющей 23.55%. Гидролиз – экстрагирование с использованием СВЧ-излучения позволяет извлечь 6.2% пектиновых веществ с уронидной составляющей 28.15%. Такое невысокое содержание полигалактуронана в образцах, полученных в процессе гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ дистиллированной водой, по-видимому, связано с тем, что пектины в нативном виде преимущественно состоят из слабокислых и нейтральных фракций. Кислая фракция состоит преимущественно из галактуроновой кислоты с небольшой примесью рамнозы и других моносахаридов [1]. Нейтральные фракции в основном представлены галактанами и арабинанами [1–4]. Низкая уронидная составляющая пектинов, полученных гидролизом без СВЧ-излучения, свидетельствует о значительном преобладании нейтральных фракций в конечном продукте. Более высокая уронидная составляющая пектинов, полученных с использованием СВЧ-излучения, вероятно, связана с разрушением слабых водородных связей между молекулами пектина под действием электромагнитного облучения сырья и выделением в экстракт, а затем в осадок при коагуляции спиртом пектинов с большим количественным соотношением кислых фракций по отношению к нейтральным. При воздействии микроволновой энергии по мере возрастания мощности облучения до 450 Вт в процессе извлечения ПВ в образцах повышается содержание макромолекулярной составляющей. Функциональная зависимость значений уронидной составляющей от мощности носит экстремальный характер. Дальнейшее повышение мощностей до 600 Вт ведет к снижению структурно-молекулярных параметров, что связано с быстрым перегревом систем при высоких величинах мощностей микроволновой энергии.

С увеличением мощности излучения происходит повышение температуры, способствующее увеличению скорости деструкции пектиновых молекул, что приводит к снижению их молекулярной массы. Степень этерификации также с повышением температуры снижается, что объясняется ростом скорости омыления сложноэфирных групп.

2. *Реологические свойства концентрированных растворов модифицированных ПВ.* Пектиновые вещества представляют собой полимергомологический ряд частично метоксилированной галактуроновой кислоты, связанной посредством α -1 \rightarrow 4- гликозидных связей. Из нейтральных сахаров в них доминируют D-галактоза, L-арабиноза и L-рамноза, меньше содержится D-ксилозы, L-фукозы. Исследуемый яблочный пектин по своей сложной комплексной структуре имеет довольно неравномерное композиционное строение [1–4].

Сложная комплексная структура изолированных макромолекул модифицированного пектина определяет сложную структуру концентрированных растворов на его основе и комплекс их специфических свойств.

Зависимость кривых течения водных растворов модифицированных пектинов и пектина, полученного традиционным способом, в зависимости от температур, приведена на рисунках 1–4 в логарифмических координатах.

Кривые, приведенные на этих рисунках, характеризуют неньютоновское течение и имеют характер аномалии вязкого течения, свойственный псевдопластикам, проявляющийся в том, что под действием напряжений и деформаций сдвига в области структурной ветви вязкость систем снижается [15, 16].

Для исследованных систем на кривых течения не удалось зафиксировать участок «наибольшей ньютоновской вязкости», а, следовательно, уже при малых скоростях сдвига происходят структурные изменения и изменения вязкости.

Способность макромолекул полимеров изменять конформацию под действием внешнего силового поля, ориентироваться и деформироваться в потоке благодаря анизотричности приводит к тому, что коэффициент вязкости таких систем оказывается переменной величиной вследствие нарушения связей и межцепных контактов между макромолекулами и их ассоциатами, время восстановления которых относительно велико. Это дает основание рассматривать эффективную вязкость как составную величину, значительная доля которой обозначается как «структурная» вязкость. То есть аномалия вязкости в области структурной ветви проявляется в том, что под действием напряжений и деформаций сдвига вязкость систем снижается [18].

Таблица 1. Физико-химические показатели пектиновых веществ

№ образца	τ , мин	W, Вт	Выход пектина, %	Кс, %	Ке, %	СЭ, %	Пг, %	М
1	10	300	5.85	5.85	11.25	65.8	26.41	50000
2	10	450	6.2	4.08	10.6	72.2	28.15	60000
3	10	600	5.94	5.85	12.6	68.3	27.96	51073
4	30	Тр.сп.	3	6.08	10.35	63	23.55	49700

Примечание: τ – продолжительность обработки; W – мощность излучения; Кс – свободные карбоксильные группы; Ке – этерифицированные карбоксильные группы; СЭ – степень этерификации; Пг – уронидная составляющая; М – молекулярная масса.

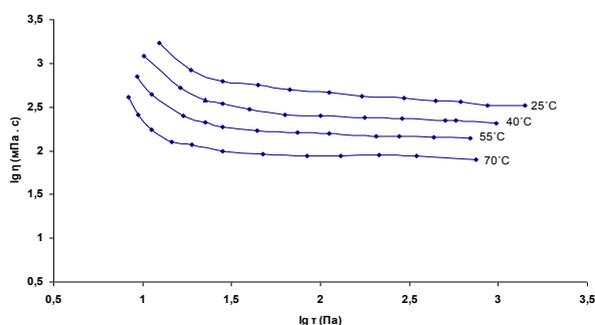


Рис. 1. Кривые течения 5.0% водных растворов ПВ, полученных традиционным способом при различных температурах: 25, 40, 55, 70 °С

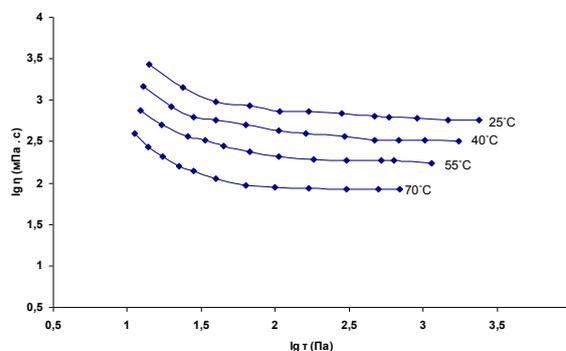


Рис. 2. Кривые течения 5.0% водных растворов ПВ, полученных при мощности излучения 300 Вт при различных температурах: 25, 40, 55, 70 °С

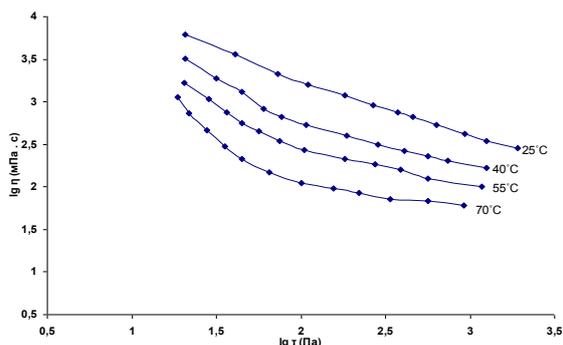


Рис. 3. Кривые течения 5.0% водных растворов ПВ, полученных при мощности излучения 450 Вт при различных температурах: 25, 40, 55, 70 °С

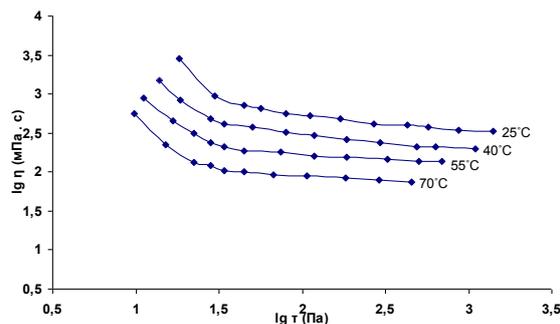
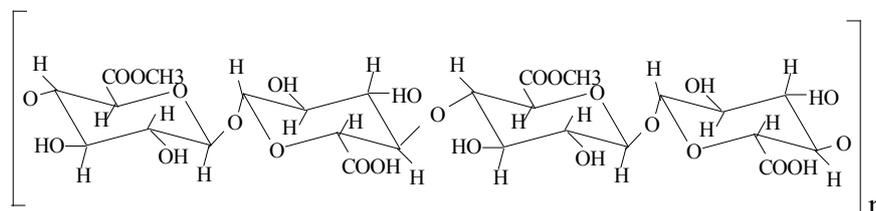


Рис. 4. Кривые течения 5.0% водных растворов ПВ, полученных при мощности излучения 600 Вт при различных температурах: 25, 40, 55, 70 °С

Аномальное изменение эффективной вязкости, характер ее уменьшения в зависимости от роста напряжения сдвига для изученных систем определяется величиной мощности СВЧ-излучения. Как видно из рисунков 1–4, наиболее высокими вязкостными параметрами характеризуются эквипонцентрированные системы яблочных пектинов, полученных при 450 Вт, аномалия вязкого течения которых на кривых течения выражены более четко, а вязкостные характеристики наиболее высоки по сравнению с другими системами пектинов, выделенных при 300 и 600 Вт, структурированы слабее и наименее структурированы системы пектинов, полученных традиционным способом.

Для концентрированных 5% водных растворов образцов яблочного пектина, выделенных при мощностях СВЧ-излучения 300, 600 Вт и традиционным способом, величины эффективных вязкостей весьма низки вследствие их достаточно низких величин молекулярных масс, и их аномалия в области структурной ветви не носит явно выраженного характера (рис. 1, 2, 4).

Для образцов модифицированного пектина, выделенного при мощности СВЧ-излучения 450 Вт (рис. 3), величины эффективных вязкостей ощутимо выше вследствие более высокого содержания полимерной составляющей (α -D галактурановой кислоты) и более низкого содержания моносахаров, а также более высоких величин средних молекулярных масс, и их аномалия в области структурной ветви носит достаточно выраженный характер. Более высокая ассоциативная способность молекул пектина, полученных при 450 Вт, объясняется более высокой интенсивностью межмолекулярных взаимодействий при более высоком содержании высокомолекулярной матрицы при помощи водородных связей между карбоксильными и гидроксильными группами. Особое значение при этом имеет транс-расположение гидроксильных групп пектина у второго и третьего атомов углерода. Оно создает возможность образования межмолекулярных водородных мостиков [1, 4]:



Такой эффект обусловлен образованием водородных связей между карбоксильными и гидроксильными группами α -D-галактурановой кислоты: ($>HC-OH \dots HO-CH<$) и ($>HC-OH \dots HOOC-$). Для исследуемых 5%-ных растворов пектина с более низкими содержаниями α -D галактурановой кислоты эти взаимодействия существенно ослаблены в связи с более низкими молекулярными массами и сольватационными взаимодействиями в водной среде. Этим объясняются более низкие величины эффективных вязкостей, критических напряжений сдвига и слабовыраженная аномалия вязкого течения этих систем (рис. 1, 2, 4).

Как известно [1–4], пектиновые макромолекулы обладают диссоциированными кислотными группами, которые способствуют отталкиванию макроионов пектина друг от друга.

Электрический заряд более высокомолекулярной матрицы (для образца пектина, полученного при 450 Вт) макроиона пектина уменьшается при снижении средней молекулярной массы, содержания полимерной составляющей и увеличении содержания моносахаров. Поэтому для данных систем растворов пектинов уменьшение отталкивания между соседними ионизированными группами D-галактуроновой кислоты, приводящее к формированию более свернутых конфигураций макромолекул и снижению структурообразования систем, также объясняет то, что вязкостные свойства водных 5% растворов пектинов, полученных при 300, 600 Вт и традиционным способом, ощутимо ниже вязкостных параметров эквипонцентрированного раствора пектина, полученного при 450 Вт, в области «структурной» ветви кривой течения. Для таких менее структурированных систем при достаточно высоких значениях скоростей сдвига вязкость, достигнув наименьшего значения, практически не меняется, асимптотически приближаясь к постоянной величине η_{∞} . При 70 °С межмолекулярные взаимодействия и структурирование этих систем ослабевают настолько, что системы по своему поведению приближаются к ньютоновским жидкостям, а их течение – к ньютоновскому.

Для исследованных систем растворов яблочного пектина основной причиной аномалии вязкого течения является прогрессирующий распад структуры ассоциированных надмолекулярных образований в растворах природных полисахаридов по мере роста напряжений сдвига. Специфика концентрированных растворов исследованных пектинов, как уже отмечалось, заключается в том, что отдельные макромолекулы не могут перемещаться независимо друг от друга. В таких растворах образуется сложная пространственная система взаимодействующих макромолекул и статистических надмолекулярных образований, которая и обуславливает величину их эффективной вязкости. На кривых течения растворов яблочных пектинов видно наличие только «структурной» ветви, обусловленной механическим разрушением ассоциативной трехмерной структуры растворов. Под действием приложенного напряжения сдвига макромолекулы и их ассоциаты приобретают деформацию и преимущественную ориентацию вдоль направления потока, вследствие чего нарушаются межмолекулярные связи и межцепные контакты в системах растворов, время восстановления которых определяется природой связей и относительно велико.

В целом, реологические исследования систем яблочного пектина показывают существенные различия в поведении их концентрированных растворов, определяемых структурой исходной матрицы пектина. Для растворов природного жесткоцепного полисахарида – пектина в воде в процессе сдвига в условиях деформации «кинетической единицей», перемещающейся при течении, являются агрегаты и ассоциаты, размер которых зависит от природы пектина (его молекулярной массы, степени этерифицирования, композиционной неоднородности и т.д.), температуры и т.п. Безусловно, что укладка жесткоцепных макромолекул пектина в ассоциаты и межконтактные взаимодействия этих ассоциатов зависят от химического строения цепей и включений различных моносахаров в полимерную матрицу α -D-галактуроновой кислоты в этих ассоциатах.

Согласно активационной теории, при повышении температуры, когда возможен переход макромолекул из одного равновесного состояния в другое, важную роль играет энергия активации. Исходя из этой теории, Френкель [15, 16, 18] и Эйринг нашли температурную зависимость ньютоновской вязкости:

$$\eta = A \cdot e^{\Delta E / RT}, \quad (2)$$

где ΔE – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – константа.

Для изученных систем растворов яблочных пектинов, полученных с использованием СВЧ-излучения и традиционным способом, рассчитаны энергии активации вязкого течения $\Delta E_{\text{каж}}$ по уравнению (2) в диапазоне температур 25–70 °С.

Значение величин кажущейся энергии активации вязкого течения $\Delta E_{\text{каж}}$ является мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия макромолекул в растворах, а иначе говоря, косвенной характеристикой прочности структуры полимерных текучих систем в растворах. Для водных растворов ПВ, полученных при различных мощностях излучения СВЧ, величины $\Delta E_{\text{каж}}$ приведены ниже:

при 300 Вт $\Delta E_{\text{каж}} = 36.09$ кДж/моль;

при 450 Вт $\Delta E_{\text{каж}} = 49.57$ кДж/моль;

при 600 Вт $\Delta E_{\text{каж}} = 36.09$ кДж/моль;

для ПВ, полученного традиционным способом, $\Delta E_{\text{каж}} = 31.31$ кДж/моль.

Как показывают результаты, наибольшими величинами $\Delta E_{\text{каж}}$, а, следовательно, и прочности структурных образований в условиях деформирования характеризуются системы пектинов, полученных при 450 Вт, что, как уже указывалось выше, объясняется формированием больших количеств и более прочных ассоциатов, частично сохраняющихся в большей степени для этих систем в условиях вязкого течения. Энергия активации вязкого течения, как показано в работах [19–21], определяется величиной межмолекулярного взаимодействия и прочностью структурных образований систем растворов. Вклад в величину этого параметра имеют как образование «прочных» участков структуры в ассоциатах раствора, так и частота сетки в ассоциатах, сформировавшейся посредством водородных связей, а также флуктуационной сетки межассоциативных зацеплений в условиях вязкого течения. Таким образом, наиболее оптимальной величиной мощности микроволновой энергии характеризуется воздействие в 450 Вт. Дальнейшее повышение мощности до 600 Вт приводит к снижению величин $\Delta E_{\text{каж}}$, что связано с быстрым перегревом системы. Концентрированные водные растворы пектина, полученного традиционным способом, характеризуются наименьшими величинами $\Delta E_{\text{каж}}$, а значит, и наименьшей прочностью структуры раствора.

Изучение структуры концентрированных растворов яблочного пектина наиболее интересно в аспекте оценки размеров ассоциативных образований систем пектинов, определяемых величиной мощности СВЧ. Были оценены величины «вязкостных объемов» V^* или среднестатистических размеров кинетических единиц, которые являются качественной характеристикой, позволяющей оценить подвижность структурных элементов и их размеры [17].

Величины V^* для растворов яблочных пектинов, полученных при воздействии СВЧ различных мощностей и традиционным способом, приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, с увеличением температуры во всем диапазоне от 298–343 К происходит увеличение величин V^* для всех исследуемых образцов пектина. Это объясняется тем, что с ростом температуры облегчается процесс разворачивания макромолекул, а также облегчаются межмолекулярные взаимодействия, в результате которых образуются и перегруппировываются ассоциаты различного типа. При увеличении напряжений сдвига происходит постепенное механическое разрушение структурных надмолекулярных ассоциатов тем больше, чем выше величины напряжений сдвига. Такое разрушение приводит к соответствующему уменьшению размеров ассоциатов вплоть до нановеличин (100 нм) поперечных размеров d .

Для водных растворов яблочного пектина, извлеченного при 450 Вт с молекулярной массой $M_w=60000$, величины V^* имеют существенно большие значения по сравнению с растворами пектинов, полученных при 300 и 600 Вт и традиционным способом с молекулярными массами около 50000. Частично метоксилированная D-галактуронозная кислота, являющаяся полимерной основой пектина, является жесткоцепным полимером. Как уже отмечалось выше, в концентрированных водных растворах этот полисахарид характеризуется высокими интенсивными межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными водородными связями, вследствие которых формируются малоподвижные и относительно большие по величине структурные элементы (V^*). Для образцов ПВ, полученных при 300 и 600 Вт и традиционным способом, характеризуемых более низким содержанием полимерной основы, повышенным количеством моносахаров, вследствие уменьшения межмолекулярных и электростатических взаимодействий размеры ассоциатов имеют тенденцию к некоторому весьма заметному уменьшению из-за формирования в этой среде более компактных конфигурационных структур.

С увеличением мощности СВЧ-излучения до 450 Вт вязкостные свойства водных 5.0% растворов ПВ величины эффективных вязкостей, критические напряжения сдвига, величины $\Delta E_{\text{каж}}$, а также величины V^* заметно повышаются. Это объясняется тем, что при воздействии микроволновой энергии по мере возрастания мощности облучения до 450 Вт в процессе извлечения ПВ в образцах повышается содержание макромолекулярной составляющей и понижается содержание моносахаридных веществ. Функциональная зависимость величины $\Delta E_{\text{каж}}$ от мощности носит экстремальный характер.

Как видно, дальнейшее повышение мощностей до 600 Вт ведет к снижению структурно-молекулярных и реологических параметров, что связано с быстрым перегревом систем при высоких величинах мощностей микроволновой энергии. Это приводит к затруднению выделения моносахаридов из ПВ.

Таблица 2. Изменение вязкостного объема V^* от температуры T , напряжения сдвига τ и мощности излучения для систем водных растворов образцов ПВ (1 – 450 Вт; 2 – 300 Вт; 3 – 600 Вт; 4 – традиционный способ (ТС))

τ , Па	T , К	450		300		600		ТС	
		$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	$d \cdot 10^9$, м	$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	$d \cdot 10^9$, м	$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	$d \cdot 10^9$, м	$V^* \cdot 10^{23}$, м ³	$d \cdot 10^9$, м
2.51	298	3800.23	336.20	2448.02	290.36	2342.40	286.12	1982.02	270.63
	313	3907.26	339.33	2489.54	291.99	2505.39	292.61	2047.74	273.58
	328	3938.19	340.22	2546.24	294.19	2579.46	295.47	2146.76	277.92
	343	4105.12	344.96	2687.59	299.54	2687.59	299.57	2368.22	287.17
10.0	298	1020.94	216.94	660.42	187.62	696.43	190.97	535.78	174.98
	313	1092.96	221.92	669.16	188.44	706.98	191.93	562.16	177.81
	328	1129.02	224.34	689.67	190.35	735.56	194.48	580.98	179.77
	343	1172.98	227.21	740.556	194.92	775.46	197.93	616.71	183.38
40.0	298	272.29	139.64	166.05	118.42	181.21	121.92	137.73	111.26
	313	290.16	142.63	170.27	119.41	183.21	122.36	142.03	112.41
	328	292.68	143.04	174.50	120.39	187.02	123.21	147.33	113.79
	343	302.51	144.63	188.41	123.51	197.14	125.39	156.36	116.07
100.0	298	115.36	104.88	67.56	87.75	73.62	90.30	55.47	82.16
	313	119.25	106.04	68.51	88.16	74.48	90.65	57.01	82.92
	328	120.41	106.39	70.22	88.88	75.64	91.11	59.35	84.04
	343	122.97	107.14	75.80	91.18	79.73	92.73	62.76	85.62

Примечание: d – поперечный размер ассоциативного образования.

Выводы

1. Разработан способ извлечения ПВ из растительного сырья путем использования СВЧ-излучения на стадии промывания сырья с целью получения пектина с заданным составом и свойствами. Показано, что применение СВЧ-излучения позволяет увеличить выход извлекаемого пектина почти в 2 раза. Установлено, что путем варьирования величин мощностей СВЧ-поля возможно получать ПВ с регулируемыми молекулярными параметрами.

2. Изучены процессы вязкого течения водных растворов ПВ, полученных путем воздействия СВЧ-излучения различных мощностей на стадии промывания. Показано, что все изученные системы растворов ПВ являются неньютоновскими жидкостями с псевдопластичным типом аномалии вязкого течения, определяемым величинами мощностей микроволновой энергии.

3. Исследовано влияние температуры на процессы вязкого течения концентрированных систем ПВ. Оценены величины кажущихся энергий активации вязкого течения растворов, являющихся косвенной характеристикой прочности структур системы. Показано, что с увеличением величин мощностей облучения до 450 Вт величины энергий активации вязкого течения систем повышаются вследствие увеличения содержания высокомолекулярной фракции в составе ПВ.

4. Оценена структура водных растворов систем ПВ по величинам среднестатистических размеров кинетических единиц, позволяющим оценить подвижность структурных элементов и их размеры для концентрированных систем. Показано, что величины мощности СВЧ-излучения являются основным фактором, определяющим строение макромолекулярных матриц ПВ и, соответственно, структуру концентрированных водных растворов на их основе.

Список литературы

1. Ильина И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. Краснодар, 2001. 312 с.
2. Михеева Л.А., Тры А.В. Выделение пектина из растительного сырья и изучение его некоторых химических свойств // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. №2. С. 53–56.
3. Соболев И.В., Родионова Л.Я., Барышева И.Н. Изучение возможности получения пектиновых экстрактов высокой чистоты // Научный журнал КубГАУ. 2016. №123(09). С. 1–11. DOI: 10.21515/1990-4665-123-004.
4. Соболев И.В. Совершенствование технологии пищевого пектинового экстракта из вторичных сырьевых ресурсов // Новая наука: опыт, традиции, инновации. 2015. №7–2. С. 177–181.
5. Liew S.Q., Chin N.L., Yusof Y.A. Extraction and Characterization of Pectin from Passion Fruit Peels // Agricultural and Agricultural Science Procedia. 2014. Vol. 2. Pp. 231–236. DOI: 10.1016/j.aaspro.2014.11.033.

6. Zakaria N.A., Rahman R.A., Zaidel D.N.A., Dailin D.J., Jusoh M. Microwave-assisted extraction of pectin from pineapple peel // Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences. 2021. Vol. 17. N1. Pp. 33–38. DOI: 10.11113/mjfas.v17n1.2164.
7. Lefsih K., Giacomazza D., Dahmoune F., Mangione M.R., Bulone D., San Biagio P.L., Passantino R., Costa M.A., Guarrasi V., Madani K. Pectin from *Opuntia ficus indica*: Optimization of microwave-assisted extraction and preliminary characterization // Food Chemistry. 2017. Vol. 221. Pp. 91–99.
8. Sarah M., Hanum F., Rizkyand M., Hisham M.F. Microwave-assisted extraction of pectin from cocoa peel // International Conference on Agriculture, Environment, and Food Security. 2018. Vol. 122. Pp. 1–7. DOI: 10.1088/1755-1315/122/1/012079.
9. Kullu J., Dutta A., Constales D., Chaudhuri S., Dutta D. Experimental and modeling studies on microwave-assisted extraction of mangiferin from *Curcuma amada* // 3 Biotech. 2014. Vol. 4(2). Pp. 107–120. DOI: 10.1007/s13205-013-0125-5.
10. Копысова Т.С., Спиридонов А.Б., Анисимова К.В., Владимиров С.В. Воздействие СВЧ-излучения на получение экстрактов из растительного сырья // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. 2020. Т. 2(62). С. 62–70. DOI: 10.48012/1817-5457-2020-2-62.
11. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 21–42.
12. Пулатов А.А. Технология производства хлопкового белка и яблочного пектина из вторичных продуктов растительного происхождения: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1994. 18 с.
13. Picton L., Merle L., Muller G. Solution behavior of Hydrophobically Associating Cellulose Derivatives // Polym. Anal. Charact. 1996. Vol. 2. P. 103.
14. Striegel A.M. Size-exclusion Chromatography // Liquid chromatography: fundamentals and instrumentation. Elsevier, 2013. Pp. 193–223.
15. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. М., 1977. 464 с.
16. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., 1977. 44 с.
17. Lapasin R. Rheology of industrial Polysaccharides Theory and applications. Springer Verlag, 2013. 632 p.
18. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М., 2016. 384 с.
19. Тагер А.А., Древаль В.Е., Курбоналиев М. Влияние природы полимера и растворителя на реологическое поведение и структурообразование концентрированных растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1968. №9. С. 2044–2057.
20. Мухамеджанова М.Ю., Филатова А.В., Джурабаев Д.Т., Тураев А.С. Процессы гелеобразования и реологические свойства умеренно-концентрированных водных растворов цитрусового пектина в присутствии ионов поливалентных металлов // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 51–60.
21. Кочуров Д.В. Реология разбавленных растворов полимеров // Международный студенческий научный вестник. 2018. №5. URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19113>.

Поступила в редакцию 9 марта 2022 г.

После переработки 2 июня 2022 г.

Принята к публикации 23 ноября 2022 г.

Для цитирования: Азимова Л.Б., Филатова А.В., Мухамеджанова М.Ю., Тураев А.С. Получение и реологические свойства пектина, выделенного с использованием сверхвысокочастотного излучения // Химия растительного сырья. 2023. №1. С. 77–86. DOI: 10.14258/jerpm.20230111066.

*Azimova L.B.**, *Filatova A.V.*, *Mukhamedzhanova M.Yu.*, *Turaev A.S.* OBTAINING AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PECTIN ISOLATED USING MICROWAVE RADIATION

Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Mirzo Ulugbeka st., 83, Tashkent, 100125 (Uzbekistan), e-mail: luiza8181@mail.ru

A method has been developed for extracting modified pectin from plant raw materials by using microwave radiation at the stage of washing. The rheological properties of 5.0% aqueous solutions of apple PV obtained by exposure to microwave radiation of various powers: 300, 450 and 600 W, as well as PV obtained by the traditional method at temperatures of 25, 40, 55, 70 °C were investigated. It is shown that the use of microwave radiation makes it possible to improve the method of obtaining pectins with the possibility of increasing the yield of pectin substances and regulating their structure and properties. The rheological properties of concentrated aqueous solutions of pectins obtained by exposure to microwave radiation of various powers have been studied. It is shown, that all the studied systems of PV solutions are non-Newtonian fluids with a pseudoplastic type of viscous flow anomaly, determined by the values of the microwave energy. The values of the apparent activation energies of the viscous flow of solutions, which are an indirect characteristic of the strength of the structures of the system, have been estimated. Information was obtained on the structure and changes in the structure of their concentrated solutions under the action of external forces and temperature in the course of a viscous flow. It is shown that the power values of microwave radiation are the main factor determining the structure of molecular matrices of pectin substances and the structure of their concentrated aqueous solutions.

Keywords: pectin, microwave radiation, rheological properties, concentrated solutions, effective viscosity, shear stress, activation energy of viscous flow.

References

1. Il'ina I.A. *Nauchnyye osnovy tekhnologii modifitsirovannykh pektinov*. [Scientific bases of modified pectin technology]. Krasnodar, 2001, 312 p. (in Russ.).
2. Mikheeva L.A., Try A.V. *Vestnik VGU, Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2013, no. 2, pp. 53–56. (in Russ.).
3. Sobol' I.V., Rodionova L.Ya., Barysheva I.N. *Nauchnyy zhurnal KubGAKh*, 2016, no. 123(09), pp. 1–11. DOI: 10.21515/1990-4665-123-004. (in Russ.).
4. Sobol' I.V. *Novaya nauka: opyt, traditsii, innovatsii*, 2015, no. 7–2, pp. 177–181. (in Russ.).
5. Liew S.Q., Chin N.L., Yusof Y.A. *Agricultural and Agricultural Science Procedia*, 2014, vol. 2, pp. 231–236. DOI: 10.1016/j.aaspro.2014.11.033.
6. Zakaria N.A., Rahman R.A., Zaidel D.N.A., Dailin D.J., Jusoh M. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2021, vol. 17, no. 1, pp. 33–38. DOI: 10.11113/mjfas.v17n1.2164.
7. Lefsih K., Giacomazza D., Dahmoune F., Mangione M.R., Bulone D., San Biagio P.L., Passantino R., Costa M.A., Guarrasi V., Madani K. *Food Chemistry*, 2017, vol. 221, pp. 91–99.
8. Sarah M., Hanum F., Rizkyand M., Hisham M.F. *International Conference on Agriculture, Environment, and Food Security*, 2018, vol. 122, pp. 1–7. DOI: 10.1088/1755-1315/122/1/012079.
9. Kullu J., Dutta A., Constales D., Chaudhuri S., Dutta D. *3 Biotech.*, 2014, vol. 4(2), pp. 107–120. DOI: 10.1007/s13205-013-0125-5.
10. Kopysova T.S., Spiridonov A.B., Anisimova K.V., Vladimirov S.V. *Vestnik izhevskoy gosudarstvennoy sel'skokhozyaystvennoy akademii*, 2020, vol. 2(62), pp. 62–70. DOI: 10.48012/1817-5457-2020-2-62. (in Russ.).
11. Markin V.I., Cheprasova M.Yu., Bazarnova N.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 21–42. (in Russ.).
12. Pulatov A.A. *Tekhnologiya proizvodstva khlopkovogo belka i yablochnogo pektina iz vtorichnykh produktov ras-titel'nogo proiskhozhdeniya: avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk*. [Technology for the production of cotton protein and apple pectin from secondary products of plant origin: abstract diss. ... cand. tech. Sciences]. Tashkent, 1994, 18 p. (in Russ.).
13. Picton L., Merle L., Muller G. *Polym. Anal. Charact.*, 1996, vol. 2, p. 103.
14. Striegel A.M. *Liquid chromatography: fundamentals and instrumentation*. Elsevier, 2013, pp. 193–223.
15. Torner R.V. *Teoreticheskiye osnovy pererabotki polimerov*. [Theoretical foundations of polymer processing]. Moscow, 1977, 464 p. (in Russ.).
16. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. *Reologiya polimerov*. [Rheology of polymers]. Moscow, 1977, 44 p. (in Russ.).
17. Lapasin R. *Rheology of industrial Polysaccharides Theory and applications*. Springer Verlag, 2013, 632 p.
18. Kirsanov Ye.A., Matveyenko V.N. *Nen'yutonovskoye povedeniye strukturirovannykh sistem*. [Non-Newtonian behavior of structured systems]. Moscow, 2016, 384 p. (in Russ.).
19. Tager A.A., Dreval' V.Ye., Kurbonaliyev M. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 1968, no. 9, pp. 2044–2057. (in Russ.).
20. Mukhamedzhanova M.Yu., Filatova A.V., Dzhurabayev D.T., Turayev A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2012, no. 1, pp. 51–60. (in Russ.).
21. Kochurov D.V. *Mezhdunarodnyy studencheskiy nauchnyy vestnik*, 2018, no. 5. URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=19113>. (in Russ.).

Received March 9, 2022

Revised June 2, 2022

Accepted November 23, 2022

For citing: Azimova L.B., Filatova A.V., Mukhamedzhanova M.Yu., Turaev A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 77–86. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230111066.

* Corresponding author.