

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ОШСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. МАДЫШЕВА**

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ
Д.02.12.004**

**На правах рукописи
УДК 66.081:547.97[○]98[○]458.88 (043.3)**

ТОКТОСУНОВА БАТМА

**Химическая стабилизация природных пигментов
пектинами и полифенолами**

02.00.03 – Органическая химия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук**

БИШКЕК – 2013

Работа выполнена на кафедре «Химия и химическая технология»
Института горного дела и горных технологий им. акад. У. Асаналиева
Кыргызского государственного технического университета
им. И.Раззакова

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Ашубаева Зина Джекшеновна

**Официальные
оппоненты:** академик АН РТ, доктор химических наук,
профессор
Халиков Джурабай Халикович

член корреспондент НАН КР,
доктор химических наук, профессор
Пицугин Федор Васильевич

доктор химических наук, профессор
Каз НТУ им. К.И. Сатпаева,
Кудайбергенов Саркыт Елекенович


Ведущая организация: факультет химии и химических технологий
Кыргызского национального университета
им. Ж. Баласагына.

Защита состоится « 11 » января 2013 г. в « 10⁰⁰ » на засе-
дании межведомственного диссертационного совета Д.02.12.004 при
Институте химии и химической технологии НАН КР (соучредители:
Ошский государственный университет и Ошский технологический
университет им. М.Адышева МО и Н КР) по адресу: 720071, г.Бишкек,
пр. Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной биб-
лиотеке НАН КР по адресу: 720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
межведомственного диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Ахматова Ж.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В процессе производства пищевых продуктов для улучшения их качества используют различные компоненты синтетического или природного происхождения.

Синтетическими пищевыми красителями являются: амарант, масляный желтый, тартразин, судан III, применяемые для изготовления кондитерских изделий, маргарина и сливочного масла, а также нитрит натрия в качестве консерванта для сохранения привычной окраски мяса в колбасных изделиях (Смирнов Е.В., 2009 г). Однако, многие синтетические красители и консерванты обладают канцерогенными, мутагенными, тератогенными и гемотоксическими свойствами.

Поэтому целесообразной задачей является замена синтетических красителей природными.

Природные пигменты устойчивы в растениях, а при их выделении, устойчивость к повышению температуры и изменению рН среды резко падает.

Поэтому выделение, определение структуры, условий, при которых устойчивость природных красителей будет оптимальной, изучение бактериостатической активности природных красителей и стабилизаторов является актуальной проблемой не только с практической точки зрения, но и с теоретической стороны, способствующей развитию новых представлений о природе и стабилизации этих красителей в целом.

Определение дополнительных возможностей использования отходов пищевой и перерабатывающей промышленности, содержащих природные стабилизаторы, для улучшения физико-химических и практических свойств буровых растворов, способствующих улучшению их качества и снижению затрат в горнорудной промышленности Кыргызской Республики также является актуальной проблемой.

Цель работы: разработка способов получения природных красителей, определение возможностей увеличения их устойчивости в технологических условиях за счёт стабилизации полифенолами и пектинами, установление структуры стабилизированных пигментов, изучение возможности использования пектинов и отходов перерабатывающей промышленности для стабилизации буровых растворов.

Задачи исследования:

1. Совершенствование способа выделения природного пигмента бетанина из корнеплодов столовой свеклы.
2. Поиск стабилизирующих агентов, являющихся микроокружением пигментов в растительных клетках – пектиновых и дубильных

веществ и разработка способов их получения из растительных источников.

3. Изучение влияния функциональных групп пектиновых веществ и полифенолов на устойчивость пигментов в различных условиях.

4. Определение возможностей использования отходов пищевой и перерабатывающей промышленности для регулирования структурно-механических и фильтрационных свойств буровых растворов в горно-добывающей промышленности.

5. Проведение испытаний для оценки бактериостатической активности природных пигментов, стабилизаторов и стабилизированных красителей.

Научная новизна работы:

- впервые усовершенствован способ получения красно-фиолетового пигмента столовой свеклы – бетанина;

- изучены взаимодействия пигмента столовой свеклы и каротина морковного сока с пектиновыми веществами, бетанина с полифенолами экстракта и порошка дубовой коры и гребней винограда;

- определены оптимальные условия повышения устойчивости природных красителей под действием стабилизаторов;

- разработаны эффективные методы получения стабилизированных природных красителей, определены их физико-химические, желирующие свойства, произведены квантово-химические расчеты энергетических и геометрических параметров и области их практического использования;

- впервые получен новый ассортимент пектиновых веществ из плодов дикорастущего плодового дерева Боярышника понтийского, изучены их физико-химические свойства и определены его стабилизирующие свойства пигментов столовой свеклы – бетанина;

- изучена бактериостатическая активность природных красителей, стабилизаторов и стабилизированных пигментов;

- определена возможность использования пектиновых веществ в качестве стабилизатора буровых растворов.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ:

Тематика исследования входила в план научно - исследовательских работ ГКННТ №7.99.КР., Управления НИ и НТИ МОН КР № МБН-03-09, №0005462, № 0005937 2010-2012г.

Практическая значимость исследований:

- разработаны способы полупромышленного производства красных пигментов столовой свёклы и каротиноидов моркови, расширен

ассортимент пищевых красителей, стабилизированных пектиновыми веществами, полифенолами дубовой коры и гребней винограда;

- определены возможности использования новых стабилизированных пигментов при изготовлении кондитерских изделий (мармелад, зефир, карамели), а также в качестве антиоксиданта для удлинения срока хранения сливочного масла в полупроизводственных условиях;

- разработана технология получения пектина из плодов Боярышника понтийского, определены области его использования в качестве студнеобразующего компонента в кондитерской промышленности;

- произведены квантово – химические расчёты структуры пигментов и их стабилизаторов;

- доказана возможность использования отходов пищевой и перерабатывающей промышленности, содержащих пектины в качестве стабилизаторов буровых растворов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка нового метода выделения пигмента столовой свёклы, его идентификация и изучение физико-химических свойств.

2. Изучение устойчивости природных красителей в присутствии полифенолов дубовой коры, виноградных гребней, пектина и установление структуры стабилизированных красителей современными физико-химическими методами.

3. Разработка технологии получения пектиновых веществ из новых сырьевых источников – Боярышника понтийского, определение их физико-химических, стабилизирующих и желирующих свойств.

4. Определение оптимальных условий стабилизации красно-фиолетового пигмента столовой свёклы – бетанина и каротина моркови пектиновыми веществами.

5. Изучение возможности использования пектиновых веществ как стабилизаторов пигментов, буровых растворов и оценка их бактериостатической активности.

6. Разработка технологического полупромышленного регламента производства природных красителей, стабилизированных природными полифенолами, пектинами и проведение испытаний по применению их в кондитерской промышленности.

Личный вклад автора работы. Автором произведен критический анализ литературных данных по природным красителям, природным полифенолам и пектинам. Разработан и усовершенствован метод получения пигмента столовой свеклы. Получен новый ассортимент пектина из плодов Боярышника понтийского и определена его стабилизирующая способность в отношении красно-фиолетового пигмента столовой свеклы. Определена возможность использования пек-

тина для улучшения качества буровых растворов в горнодобывающей промышленности.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на: заседании кафедры “Химия и химическая технология” Института горного дела и горных технологий им. акад. У.Асаналиева, КГТУ им. И. Раззакова; Международной конференции «Геология, минеральные ресурсы, охрана недр Кыргызстана», посвященной 50-летию кафедры геологии полезных ископаемых Кыргызского горно-металлургического института им. акад. У.Асаналиева (г.Бишкек, 2001 г.), Международном семинаре МНТЦ “Проблемы использования современных химических технологий в биомедицине и здравоохранении” (с.Булан-Соготу, Иссык-Куль, 2008 г.). Научная разработка на основе пектина и бетанина «Способ получения профилактического препарата медицинского назначения» (Предпатент №537 КР, 2002 г.) была экспонирована на VIII Международном Салоне изобретений и новых технологий «Новое время» (г.Севастополь, Украина, 2012 г.) и награждена серебряной медалью.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 38 работ, в том числе одна монография (15 п.л.); 30 научных статей, из них 11 – за рубежом, 10 – единоличные; 5 патентов, предпатентов и положительное решение о выдаче патента КР; 2 технических условия (ТУ).

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 275 страницах компьютерного текста. Состоит из 6 глав: введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы из 269 наименований и приложения. Работа содержит 46 таблиц, 78 рисунков, 3 технологические схемы, 5 актов испытаний и диплом серебряной медали на VIII Международном Салоне изобретений и новых технологий «Новое время» г. Севастополь, 2012 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность научных исследований, сформулированы цель, задачи, научная новизна, основные положения, выносимые на защиту, и практическая значимость.

В первой главе приводится литературный обзор, включающий методы выделения природных пигментов (беталаинов и каротиноидов), а также физико-химические свойства возможных стабилизаторов – пектиновых веществ и полифенолов. Описаны сорбционные, физиологические и биологические свойства пектиновых веществ и общие характеристики полифенолов растительного сырья.

Во второй главе рассматриваются новые технологические параметры извлечения красно-фиолетового пигмента – бетанина из выжимок столовой свеклы; методы выделения каротиноидов из моркови; методы их идентификации; новая усовершенствованная технологическая схема получения пигмента – бетанина; методика выделения природных красителей и изучение их устойчивости; способы получения стабилизаторов из растительного сырья.

Известно, что после переработки корнеплода столовой свеклы на сок в выжимках остается до 40 % красящих веществ (бетанина и бетаксантина).

Нами разработан новый усовершенствованный способ получения красно-фиолетового пигмента столовой свеклы.

Для получения пигментов свежие выжимки влажностью 35 - 45 % экстрагируют этиловым спиртом при соотношении масс выжимок и спирта -1:5÷6 с последующим разделением пигментов (бетанина и бетаксантина) путём добавления ацетона в соотношении (экстракта пигмента и ацетона) – 1:2 и окончательным разделением их на хроматографической колонке, заполненной микрористаллической целлюлозой, высотой 50 см, диаметром (Ø) 1 см или центрифугированием.

При хроматографировании смеси появляются две окрашенные зоны: 1–бордовая – бетанин, 2–желтая – бетаксантин. Каждый пигмент вместе с адсорбентом разделяют и элюируют дистиллированной водой. Бордовый раствор бетанина концентрируют, сушат в эксикаторе над безводным хлоридом кальция. Выход бетанина из 85 г свежего выжимка – 1 %.

На УФ– спектре полученного бетанина максимум поглощения находится в области 545 нм (рис. 1), бетаксантина - в области 477 нм, что согласуется с литературными данными.

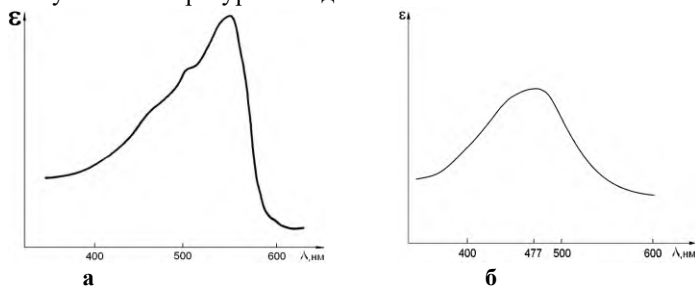


Рис. 1. УФ – спектры – бетанина (а), бетаксантина (б).

В ИК-спектре бетанина сока столовой свёклы (рис. 2) широкие полосы поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ характерны валентным колебаниям OH -групп.

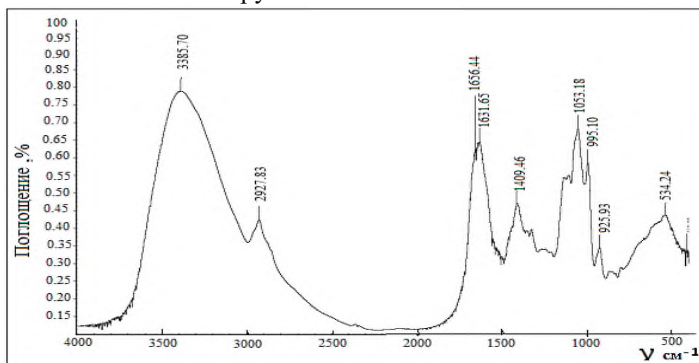


Рис. 2. ИК – спектр бетанина сока столовой свёклы (GMT-0,5:00; KBr).

Полосы поглощения в области 1590 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{N}^+ = \text{C}<$, а полоса 1409 см^{-1} - симметричным и асимметричным колебаниям группы $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$, полосы поглощения в области 1396 , 1110 и 1053 см^{-1} соответственно деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$, валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ и деформационным колебаниям OH - групп.

Анализ проведенных хроматографических и УФ-спектроскопических исследований показал, что других компонентов, извлеченных из выжимок столовой свеклы, кроме бетанина и бетаксантина, не обнаружено (рис. 3).

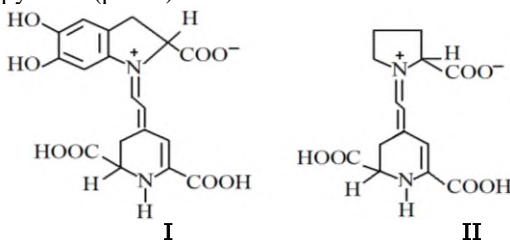


Рис. 3. Структурные формулы пигментов: **I** – бетанина; **II** – бетаксантина.

Пигменты столовой свеклы растворимы только в водно – спиртовой среде, которая образуется при смешивании влажных выжимок с экстрагентом при соотношении $1:5\div 6$, что позволяет извлекать из вы-

жимок только растворимые в этой среде пигменты столовой свеклы – бетанин и бетаксантин.

Максимальные выходы и качество пигментов существенно зависят от влажности выжимок, температуры, рН среды и времени экстракции.

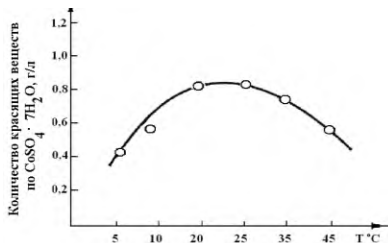


Рис. 4. Зависимость степени экстракции пигмента от температуры.

Установлено, что при экстракции пигментов из выжимок спиртом оптимальная влажность выжимок должна составлять 35 – 45 %.

Изучение зависимости экстракции пигментов от температуры (рис. 4) показало, что повышение температуры экстрагирования не благоприятствует увеличению выхода красно-фиолетового пигмента – бетанина, а способствует его окислению, в результате чего на адсорбенте количество бетанина уменьшается, а бетаксантина – увеличивается.

Результаты исследований зависимости экстракции пигмента от рН среды и от времени показали, что в течение 5–10 мин в водно – спиртовой среде экстрагируется основная масса пигмента, дальнейшее увеличение времени экстракции не приводит к увеличению его выхода.

Установлено, что максимальный выход бетанина наблюдается при рН=3÷5. В более кислых или более щелочных средах протекают деструктивные процессы с распадом пигментов (рис. 5 «а» и «б»).

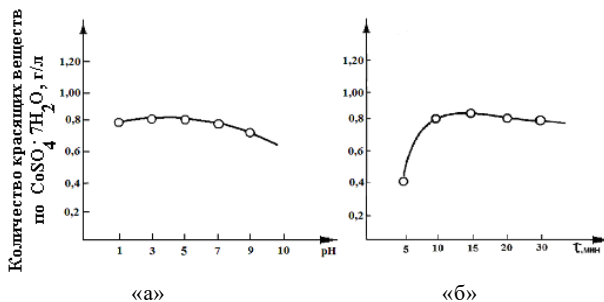


Рис. 5. Зависимости экстракции пигмента бетанина «а» - от рН среды; «б» - от времени.

На основе проведенных исследований по технологии выделения пигментов столовой свёклы, изучения влияния условий (рН среды, температуры, времени экстрагирования) разработана и предложена упрощенная схема технологического процесса выделения пигментов столовой свёклы (рис. 6), приводящая к уменьшению себестоимости целевого продукта и открывающая возможности утилизации отходов сокового производства.

Природный пигмент – каротин, содержащийся в морковном соке, с полиеновыми хромофорами способен подвергаться транс-ретро-изомеризации с потерей окраски.

Экспериментальные данные по разработке усовершенствованных технологий получения природных красителей – бетанина и каротина и изучения их устойчивости в зависимости от температуры, рН среды, влажности сырья, времени экстрагирования показали, что красители в свободном состоянии малоустойчивы к условиям их технологического использования и хранения.

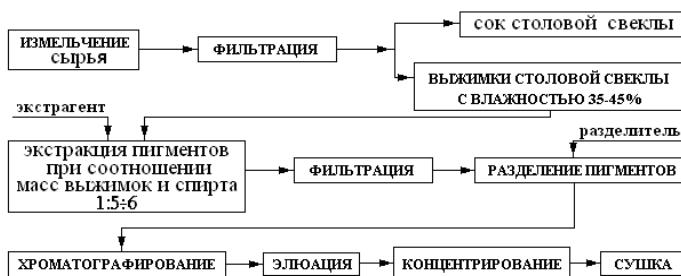


Рис. 6. Технологическая схема выделения бетанина.

Было сделано предположение, что роль стабилизаторов пигментов в растительной клетке могут выполнять полифенолы дубовой коры и гребни винограда, содержащие комплекс оксифлавонолов различной структуры, а также пектины, полученные из различных источников.

Для стабилизации бетанина использовали экстракт и порошки дубовой коры. Исследования показали, что при обработке пигмента столовой свёклы экстрактом дубовой коры (краситель «А») или её порошком (краситель «В») сохраняется окраска пигмента при 50°C в интервале рН=2÷5. При 70°C наблюдается изменение окраски раствора "А" в жёлтый цвет, в это время препарат "В" диспергируется равномерно, сохраняя исходную вишнёво– красную окраску (рис. 7).

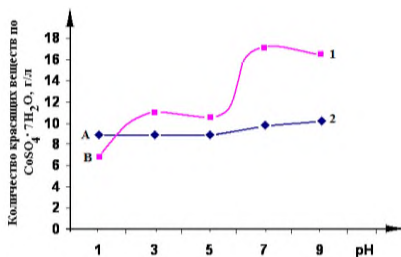


Рис. 7. Зависимость количества красящих веществ в препаратах "А" и "В" от pH среды при 70°C и времени выдержки (1 – 1 час, 2 – 2 час).

Стабилизированный пигмент столовой свёклы – бетанин в препарате «А» в сахарном сиропе становится более устойчивым, при температуре 70°C в течение 3 часов, по сравнению с препаратом "В", который сохраняет свою окраску при температуре 20 ÷ 40°C (рис. 8).

Для выявления оптимальных условий стабилизации пигментов столовой свеклы с полифенолами гребней винограда, проведены исследования по установлению соотношения компонентов по сухим веществам (сок:стабилизатор), определению времени стабилизации (при комнатной температуре) в различных условиях.

Краситель «А» получен в результате смешивания сока столовой свеклы и экстракта гребней винограда в соотношении сухих веществ 1:1. В таком же соотношении компонентов к соку добавляли сухой порошок гребней винограда «С». Время выдержки смеси при комнатной температуре – 5ч при энергичном перемешивании (для «А», «С») или статически в течение 13 ч третьего образца («В»), смеси свекольного сока с порошком (1:1) (табл. 1).

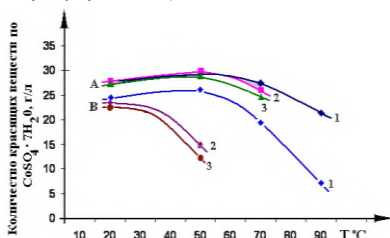


Рис. 8. Зависимость количества красящих веществ в сахарном сиропе, содержащем стабилизированный свекольно-дубовый краситель препаратов "А" и "В", от температуры (цифры на кривых графика соответствуют времени выдержки, ч).

Таблица 1 – Данные анализа свекольно-гребневого красителя

Образцы красителей	Содержание красящих веществ, г/л	pH 5%-го раствора красителя	Титруемая кислотность, град
"А"	5,70	5,5	4,0
"В"	8,58	6,3	2,5
"С"	7,04	4,0	-

Устойчивость полученного стабилизированного красителя определяли по изменению окраски его раствора в зависимости от pH среды, температуры и продолжительности обработки.

Установлено, что окраска 50%-го сахарного сиропа, окрашенного тремя указанными красителями, остается без изменения при нагревании смеси до 70°C в течение 2 ч.

Анализ полученных данных показал, что при соотношении компонентов 1:0,25 красители сохраняются без изменения при нагревании до 75°C, независимо от времени стабилизации (рис. 9). При дальнейшем увеличении температуры, наибольшей устойчивостью стабилизированные красители обладают при pH=5.

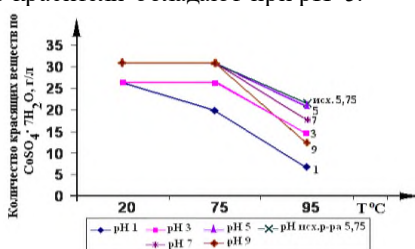


Рис. 9. Зависимость количества красящих веществ от температуры при соотношении сок: стабилизатор -1:0,25 стабилизация с экстрактом (время выдержки –3 час).

Изучено влияние степени дисперсности гребней винограда на количество красящих веществ (табл. 2).

Поэтому целесообразно рекомендовать измельчение гребней винограда до размеров 0,5–1,0 мм. В этом случае эффект использования порошка равнозначен эффекту использования экстракта, в результате уменьшается гидромодуль компонентов.

Переработка растительных источников для получения пектина носит сезонный характер. Для непрерывной работы перерабатывающая промышленность должна быть обеспечена исходным растительным сырьём в течение года. Качество и выход целевого продукта зависят от многих факторов – технологии производства, источника

получения и времени его сбора, условий хранения и подготовки к переработке.

Таблица 2 – Влияние степени дисперсности порошка гребней винограда на количество красящих веществ в свекольно-гребневых красителях при различных температурах

№ п/п	Размер частиц порошка гребней винограда, мм	Время стабилизации свекольного сока, ч	Количество красящих веществ по $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л		
			Температура нагревания, °С		
			20	70	95 - 98
			(15 мин)		
1	0,2	1	29,61	29,61	29,61
2	0,5	1	29,61	29,61	29,61
3	1,0	1	29,61	29,61	23,09
4	5,0	1	29,60	23,69	16,92
5	5,0	3	29,61	29,61	29,61
Сок с экстрактом гребней винограда		1	29,61	29,61	29,01
Контрольный			14,06	4,40	0,51

Несмотря на то, что КР располагает большой сырьевой базой пектинсодержащего сырья (выжимки яблок, моркови, томатов, свекольный жом и т.д.) нами предпринята попытка использовать в качестве пектинсодержащего сырья дикорастущее плодородное дерево – Боярышник понтийский (*Crataegus pontica* с. Koch), произрастающий в больших количествах на юге Республики (в основном на территориях Арсланбоба, Кызыл-Ункура, Кок-Арта, Кара-Алмы и т.д.), и из него получить новый ассортимент пектиновых веществ.

Плоды боярышника созревают поздней осенью. Высокое содержание сухих веществ позволяет хранить их долго в свежем виде, они не загнивают и не требуют особого режима сушки. Всё это упрощает технологию получения из него пектиновых веществ.

Получение пектина из плодов боярышника основано на классическом способе его производства: отделенную от косточек мякоть гомогенизируют и гидролизуют при $\text{pH}=2,0\div 2,5$, температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$, в течение $1,5\div 2$ ч. Смесь отфильтровывают, гидролизат осаждают спиртом или ацетоном. Коагулят отделяют на центрифуге (6000 об./мин) с последующей промывкой, фильтрацией и сушкой на вакуумно-сушильной установке. Выход пектина составляет 10 %.

Характеристики различных образцов пектиновых веществ, полученных в промышленности и в лабораторных условиях, представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики образцов пектиновых веществ, полученных из различного сырья

Образцы пектина	Содержание, %			Степень этерификации, %	Молекулярная масса (Да)
	–ОСН ₃ , гр.	–СООН, гр.	Полиуронид		
Свекловичный, промышленный	06,10	11,84	80,20	34,00	24000
Яблочный, промышленный	09,80	04,89	51,20	66,71	39000
Цитрусовый, промышленный	11,78	04,40	67,00	72,80	43000
Морковный, лабораторный	09,90	04,72	60,28	67,72	26000
Томатный, лабораторный	02,74	08,04	42,54	25,42	-
Свекловичный, лабораторный	10,84	09,14	81,45	54,25	19000
Пектин из плодов Боярышника, лабораторный	05,43	08,67	54,00	39,00	23360

Физико-химические характеристики мякоти плодов Боярышника представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Физико-химические показатели мякоти плодов боярышника

Показатели	Кол-во
Влажность, %	26,00
Содержание сухих веществ, %	74,00
Кислотность (общая), °Т	13,00
Количество общего сахара, %	13,30
Крахмал, мг %	08,20
Дубильные вещества, %	15,86
Пектин, %	10,00

Масса мякоти плодов боярышника относительно массы сырья составляет 80 %, косточек – 20 %. Молекулярную массу пектина определяли по вязкости его 1 % - го раствора в 1 % - ом растворе КВг. Количественное содержание пектина в плодах боярышника соответствует содержанию пектина в моркови, величина полиуронида в них находится между значениями полиуронида яблочного и морковного пектинов, пектин – среднеэтерифицированный, по молекулярной массе ближе к промышленному образцу свекловичного пектина. По окраске напоминает цвет промышленного цитрусового пектина - белый, со слегка кремоватым оттенком.

Плоды боярышника по физико-химическим показателям не уступают другим источникам получения пектина и могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности.

В растительной клетке устойчивая окраска пигментов сохраняется из-за прочной адсорбции пигмента на пектине, подтверждением чему является трудность отмывания красящих веществ от пектина при технологическом процессе извлечения последнего из растительного сырья. Пигмент бетанин также устойчив в слабокислом интервале pH среды. Поэтому предполагается, что в природных условиях стабилизаторами пигментов могут быть кислые полисахариды, такие как пектиновые вещества.

В связи с этим целью наших исследований было изучение сравнительной устойчивости бетанина в присутствии и в отсутствии пектина, полагая, что кислотные и гидроксильные группы пектина могут стабилизировать структуру бетанина за счёт кислотно – основного взаимодействия COOH – групп пектина с аминогруппой пиридинового кольца молекулы бетанина.

Не исключена также возможность стабилизации за счёт образования водородных связей между атомами молекулы бетанина с гидроксильными группами макромолекулы полимера, и предлагается следующая схема взаимодействия пигмента с пектином (рис. 10).

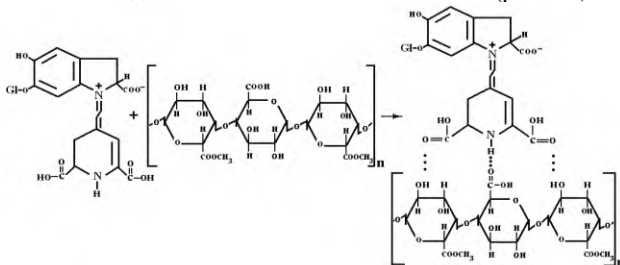


Рис. 10. Механизм взаимодействия бетанина с пектином.

Стабилизированные пигменты представляют интерес с практической стороны – для получения препарата с комбинированными свойствами студнеобразователя и красителя, который может быть применен в кондитерской и пищевой промышленности.

Предполагается, что функциональные группы пектиновых веществ положительно повлияют на сохранение резонансной структуры пигментов столовой свеклы. Для доказательства такой резонансной формы бетанина создана модель растительной клетки, состоящая из двух компонентов – бетанина и пектина.

Стабилизация пигмента осуществлялась путем добавления к водному раствору бетанина порошка пектиновой кислоты в соотношении 1:0,5 по сухим веществам, при перемешивании до полного растворения пектиновой кислоты. Количество сорбированного на пектиновой кислоте пигмента определяли по разности оптической плотности чистого раствора бетанина и фильтрата. Получали устойчивый по окраске, бордовый со слегка фиолетовым оттенком, неигроскопичный порошок стабилизированного пектиновой кислотой пигмента.

Добавление пектиновой кислоты к раствору бетанина не вызывает каких-либо структурных изменений хромоформных групп пигмента, о чем свидетельствует максимум поглощения в области $\lambda = 545$ нм (рис. 11).

Окраска полученного препарата устойчива к воздействию температуры и изменению pH среды (рис. 12, 13).

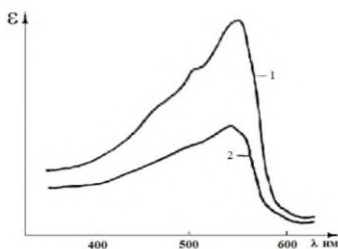


Рис. 11. УФ-спектры бетанина (1) и бетанинпектинового препарата (2).

При действии дневного света содержание пигмента в бетанинпектиновом препарате остается постоянным (23,25 г/л), а содержание пигмента бетанина снижается до 21,2%.

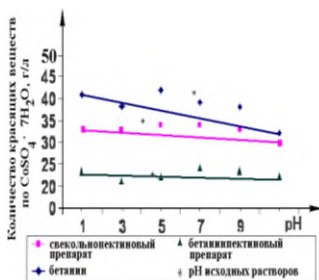


Рис. 12. Изменение количества красящих веществ в зависимости от pH среды.

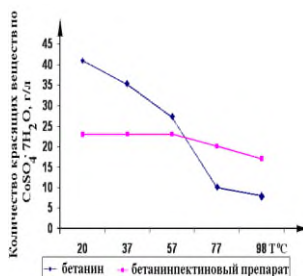


Рис. 13. Изменение количества красящих веществ в зависимости от температуры.

Стабилизация пигментов свекольного сока пектином. Результаты экспериментов показали возможность получения устойчивого бетанинпектинового препарата не только с применением чистого раствора бетанина, но и при смешивании пектиновой кислоты со свекольным соком при оптимальном соотношении компонентов сок: пектиновая кислота 1:0,5 (по сухим веществам), рН=5,0÷6,3 (рис. 14).

Эффективность технологического процесса снижается из-за дополнительной очистки пектина, поэтому с целью упрощения технологии получения стабилизированного красителя столовой свеклы изучена возможность использования чистого яблочного пектина.

При использовании пектиновой кислоты (-COOH – 12 %, -OCH₃ – 6,1 %) и яблочного пектина (-COOH – 2,82 %, -OCH₃ – 10,32 %), различающихся содержанием свободных и метоксилированных карбоксильных групп, время взаимодействия пигмента с пектиновой кислотой в 2 раза меньше по сравнению с яблочным пектином (рис. 14).

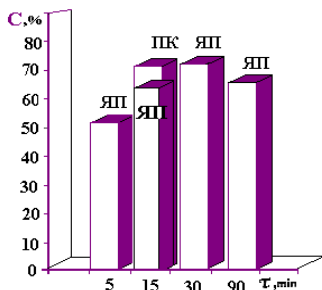


Рис. 14. Динамика сорбции пигмента на пектиновой кислоте (ПК) и яблочном пектине (ЯП) во времени.

Устойчивость бетанина в присутствии яблочного пектина в зависимости от рН среды представлена на рис. 15.

Разработана методика получения бетанина, стабилизированного пектином из плодов Боярышника понтийского (*Crataegus pontica* s. Koch) и произведена их идентификация ИК– и УФ– спектроскопией.

В ИК–спектре бетанинпектинового препарата наблюдается наличие полос поглощения, характерных для функциональных групп пектина и бетанина.

Изучено влияние соотношения карбоксильных (-COOH) и метоксильных (-COOCH₃) – групп в структуре пектина на стабильность окраски пигментов.

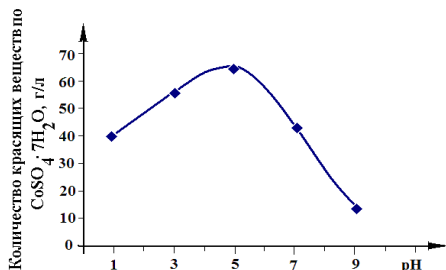


Рис. 15. График зависимости содержания пигмента сока столовой свёклы в присутствии яблочного пектина от pH среды.

В стабилизированном красителе с содержанием метоксильных групп $5,43 \div 10,35$ % наблюдается сохранение его окраски (рис. 16).

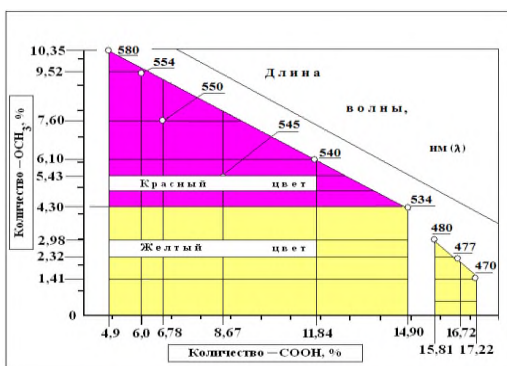


Рис. 16. Зависимость окраски бетанинпектинового препарата от процентного содержания функциональных групп в пектиновом фрагменте.

При уменьшении количества метоксильных групп от 4,30 % до 1,41 % и с увеличением количества карбоксильных групп от 14,90 % до 17,22 % наблюдается разрушение резонансной структуры пигмента, его обесцвечивание и понижение растворимости в воде.

Приведены бактериостатическая активность полученных препаратов (табл. 5): пектины из боярышника (ПКТ) и из свеклы (ПКС), концентрат пигмента бетанина (Б) и комплекс его с пектином из боярышника (БПК).

Таблица 5 – Результаты испытания методом серийных разведений

Рост культуры E.coli в МПБ с препаратами (ПКТ, ПКС, Б, БПК) в следующих разведениях, мг/мл								Микробная чувствительность, мг/мл
53,56	26,78	13,39	6,70	3,35	1,67	0,84	0,42	ПКТ:40,17
–	+	+	+	+	+	+	+	
21,4	10,7	5,35	2,65	1,34	0,67	0,33	0,17	ПКС:16,05
–	+	+	+	+	+	+	+	
36	18	9	4,5	2,25	1,13	0,56	0,28	Б:36 и ниже не чувствителен
+	+	+	+	+	+	+	+	
5	2,5	1,25	0,63	0,31	0,16	0,08	0,04	БПК:3,75
–	+	+	+	+	+	+	+	

Примечание – препараты в указанных дозах разведения обладающие бактериостатическим действием (–), не обладающие (+).

Как видно из табл. 5, бетанин не проявляет бактериостатическую активность по отношению к E.coli, а в комплексе с пектином из свеклы его активность увеличивается при малых дозах разведения 3,75 мг/мл.

В проведенных исследованиях различные отношения полиэлектролитов – пектина из боярышника и из свеклы – к росту культуры E.coli определяются различным количеством карбоксильных групп в указанных образцах.

С увеличением в молекуле пектина количества карбоксильных групп (–COOH) в результате их диссоциации увеличивается концентрация водородных ионов в растворе, в результате чего pH среды сдвигается в более кислую сторону, что отрицательно влияет на рост E.coli.

В полиэлектролите пектина из боярышника содержание COOH-групп меньше (8,67%), чем в свекловичном пектине (11,84%), поэтому меньшее количество ионов водорода в растворе снижает микробную чувствительность ПКТ на рост E.coli.

Стабилизация β-каротина пектином. Изучено действие пектиновых веществ на каротиноиды сока моркови с целью предотвращения окислительной и ферментативной деструкции. Для этого исследовали воздействие термической обработки на каротин, каротинопектиновый комплекс, морковный сок и морковный сок с пектином.

Структура выделенного каротина устанавливалась методом элементного анализа, УФ-, ИК- спектроскопией и сравнением полученных результатов с литературными данными (рис. 17, 18).

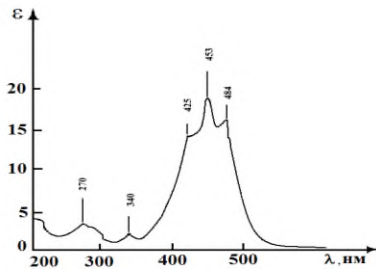


Рис. 17. УФ-спектр β-каротина.

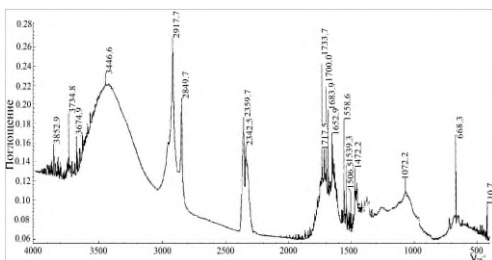


Рис. 18. ИК-спектр β-каротина.

Каротинопектиновый комплекс получен путем добавления в спиртовой раствор каротина водного раствора пектина, структура которого подтверждена ИК – спектроскопией (рис. 19).

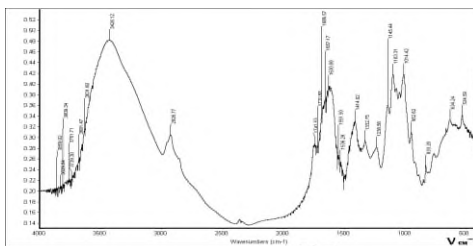


Рис. 19. ИК-спектр каротинопектинового комплекса.

Получен морковнопектиновый комплекс на основе морковного сока и пектинового порошка, устойчивый при хранении.

Изучена зависимость количества красящих веществ каротина и каротинопектинового комплекса и морковнопектинового красителя от температуры (рис. 20, 21).

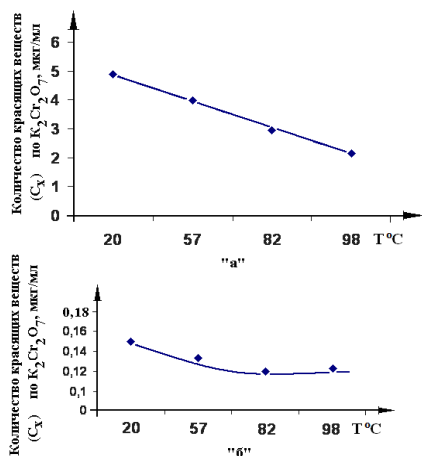


Рис. 20. Зависимость количества красящих веществ от температуры: "а"— каротина, "б"— каротинопектинового комплекса.

Комбинированный препарат каротина с пектином (рис. 20"б") и морковный сок с пектином сохраняют окраску при температуре 98°C, тогда как каротин в морковном соке разрушается уже в первые минуты нагревания, это связано с разрушением системы сопряженных связей под действием термической обработки.

Каротинопектиновый и морковнопектиновый красители устойчивы в интервале рН=1÷9.

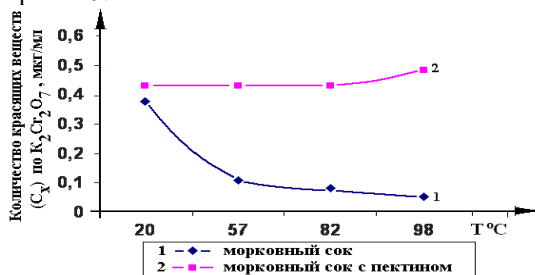


Рис. 21. Зависимость количества красящих веществ от температуры.

Исследования влияния степени этерификации карбоксильных групп пектина на стабильность морковнопектинового препарата пока-

зали, что с пектинами с различным содержанием метокси групп – от 3,1 – 7,3,% каротин взаимодействует в течение одного часа (рис. 22).

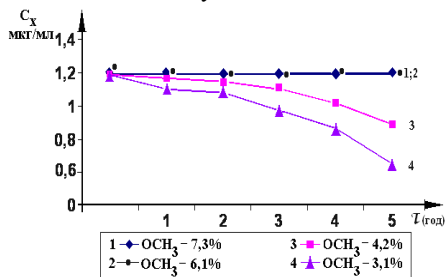


Рис. 22. Изменение содержания красящих веществ в морковнопектиновом препарате в зависимости от степени этерификации пектина.

В третьей главе представлены квантово-химические расчеты энергии, величина зарядов и длины связей природных пигментов и их стабилизаторов.

Экспериментальные данные показали, что чистые природные пигменты бетанин и β -каротин – очень чувствительны к повышению температуры и изменению pH среды. Стабилизаторы – пектиновые вещества, полифенолы дубовой коры и гребни винограда в комплексе с пигментами значительно увеличивают их устойчивость к повышению температуры и изменениям pH среды.

Для определения возможных причин стабилизации пигментов пектиновыми веществами, полифенолами дубовой коры и гребней винограда методами Hurep Chem в приближении MNDO и MNDO1 произведены квантово-химические расчёты энергии, дипольных моментов, RMS, величина зарядов и длина связей природных красителей – бетанина, β -каротина и структурных фрагментов стабилизаторов – пектина и катехина (рис. 23, 24).

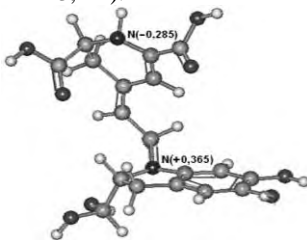


Рис. 23. Объёмная структура и величины зарядов на узловых атомах молекулы бетанина.

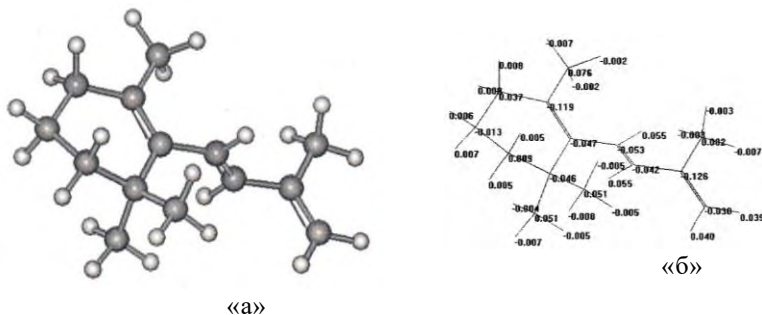


Рис. 24. Объёмная структура фрагмента β-каротина (а) и величины зарядов на узловых атомах (б).

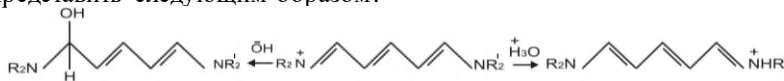
Анализ структуры бетанина и распределения зарядов на его узловых атомах показал, что в 2,3-дигидроиндольном фрагменте имеется положительно заряженный атом азота (+0,365), а в дигидропиридиновом фрагменте - отрицательно заряженный атом азота (-0,285).

Положительно заряженный атом азота является одним из сильнейших акцепторов электронов, который легко поддается нуклеофильной атаке.

В сильно щелочных средах в результате нуклеофильной атаки реакционных центров при C=C – связях разрываются их π –связи, образуются термодинамически неустойчивые полигидроксисоединения, в результате чего структура пигмента разрушается.

В сильноокислых средах, при наличии атома азота со свободными электронными парами дигидропиридинового фрагмента, происходит протонирование с появлением новых положительно заряженных центров. В таком случае присутствие двух положительно заряженных атомов азота в молекуле термодинамически не реально, происходит перестройка структуры бетанина, бензольный фрагмент и хромофор $>N^+$ выходит из системы сопряженных связей, в результате чего окраска пигмента изменяется или вообще исчезает. Поэтому бетанин устойчив в слабокислом интервале pH (от 3÷5).

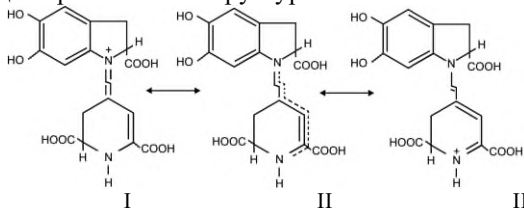
Схематически кислотно-основные превращения бетанина можно представить следующим образом:



Кроме pH среды дестабилизирующими факторами устойчивости структуры пигментов являются повышение температуры и действие

окислительных ферментов. Окислители действуют на часть молекулы пигмента, которая ответственна за его окраску.

Окраска данного класса веществ обусловлена наличием сопряжённой системы и хромофором положительного заряда на атоме азота дигидроиндольного фрагмента, который, согласно литературным данным (Гордон П., Грегори П., 1987 г) локализован по всей молекуле. Ниже приведена резонансная структура пигмента бетанина.

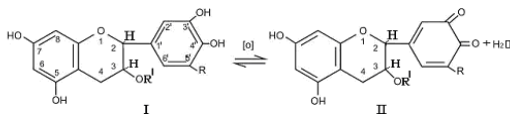


Триеновые группировки в молекуле бетанина способствуют смещению электронной плотности от атома азота 2,3-дигидропиридинового фрагмента к положительно заряженному атому азота дигидроиндольного фрагмента.

Добавление экстрактов дубовой коры или гребней винограда, содержащих комплекс оксифлавонолов различной структуры, в сок столовой свёклы, при определённых условиях, возможно, влияет на стабильность исходной структуры (I), локализуя положительный заряд атома азота дигидроиндольного фрагмента.

Увеличение устойчивости стабилизированного полифенолами дубовой коры и гребней винограда бетанина при повышенных температурах, по нашему мнению, объясняется не только кислотными свойствами полифенолов, но и, прежде всего, их антиоксидантными свойствами, препятствующими окислительному разрушению бетанина.

Известно, что орто-фенолы (I) в зависимости от условий (в присутствии окислителей или кислорода воздуха) выступают в качестве восстановителей в результате перехода их структуры в хиноидную форму (II):



R-H; R'-H катехин, эпикатехин;
 R-OH; R'-H галлокатехин, эпигаллокатехин;
 R-OH; R'-CO- эпигаллокатехингаллат
 (галлоил)

Экстрагированные из растительного сырья дубильные вещества представляют собой смесь полиоксифенолов различной молекулярной массы и структуры.

Механизм взаимодействия бетанина с полифенолами можно представить следующей схемой:

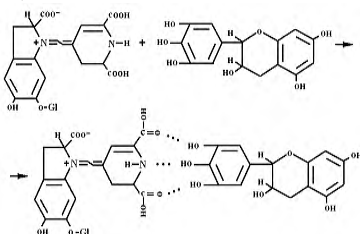
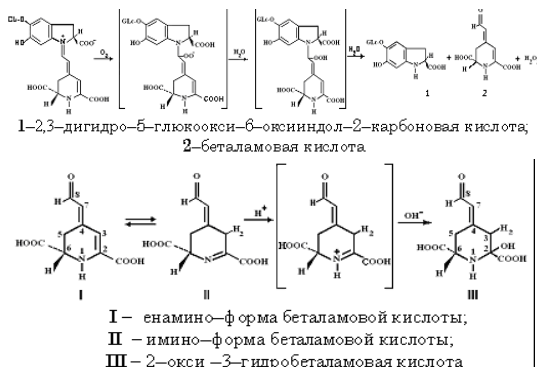


Рис. 25. Механизм взаимодействия бетанина с галлокатехином.

Разрушение пигментов сока столовой свеклы при её хранении может происходить под действием ферментов.

Установлено, что в корнеплоде столовой свёклы содержится специфическая оксидоредуктаза – беталаинооксидаза, под действием которой бетанин теряет свою характерную красно-фиолетовую окраску, что связано с разрушением системы двойных сопряженных связей, приводящим к образованию конечного продукта разложения – 2-окси-3-гидробеталамовой кислоты (Захарова Н.С., Петрова Т.А., Бокучава М.А., 1989 г.):



Экспериментальные данные показали, что уменьшение вероятности термической деструкции и влияния pH среды на устойчивость каротиноидов морковного сока и β-каротина достигается путём добавления пектина.

Наличие конъюгированных двойных связей в молекуле β-каротина способствует перераспределению электронной плотности в

цепи с образованием ретро-ионолиденной структуры, что способствует окислительной деградации каротиноидов.

Макромолекула пектина, имея в растворе COO^- – ионы, препятствует образованию таких структур β - каротина, тем самым способствуя сохранению его нативной окраски. Возможный механизм стабилизации каротина с пектином представлен на рис. 29.

В четвертой главе предложены новые технологические схемы получения стабилизированных природных красителей (рис. 26, 27, 28) и практические рекомендации результатов исследований в пищевой и кондитерской промышленности.

В пятой главе приведена возможность использования отходов пищевой и перерабатывающей промышленности для стабилизации буровых растворов.

Для регулирования структурно - механических и фильтрационных свойств буровых растворов широко применяются различные стабилизирующие реагенты синтетического и природного происхождения.

Однако, некоторые полимеры природного происхождения, добавленные к буровым растворам, подвержены ферментативному разложению под действием различных микроорганизмов; некоторые из них неустойчивы к более высокой температуре; для некоторых необходимо создать определенное значение pH и т.д.

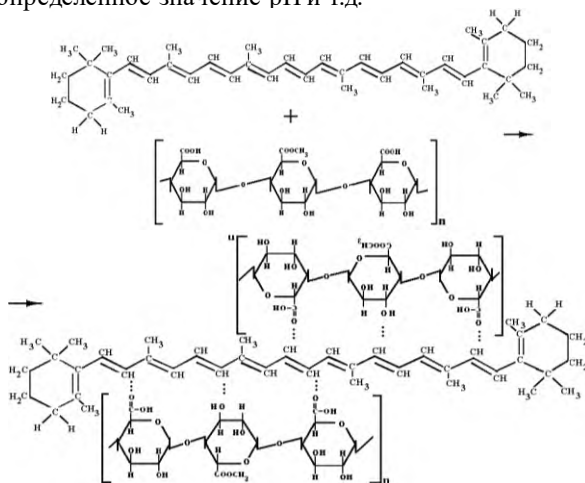


Рис. 29. Механизм взаимодействия каротина с пектином.

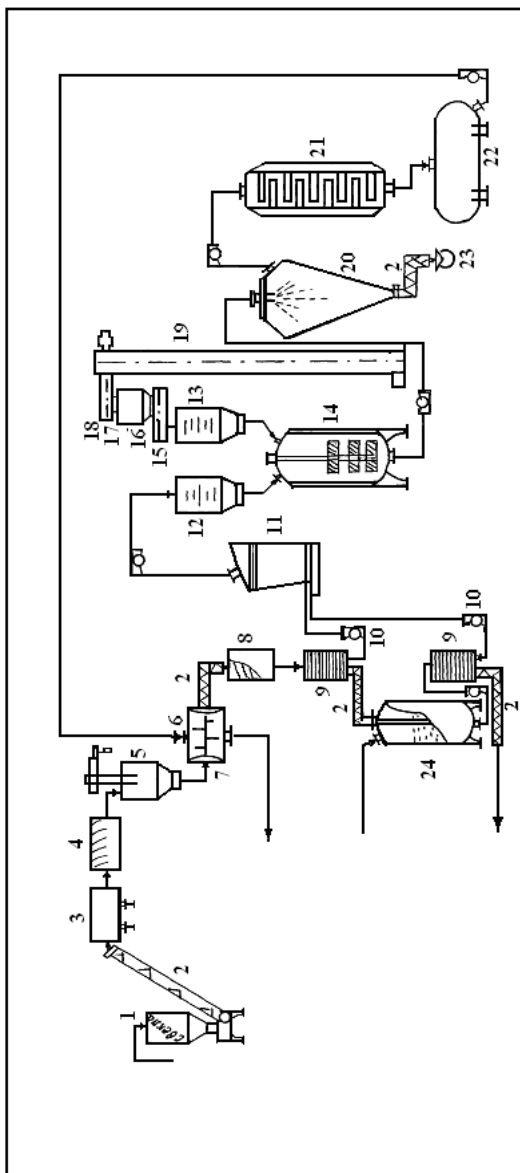


Рис.26. Технологическая схема производства красного бетаинекстинового красителя

- | | | |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1. Бункер для свеклы | 9. Пресс пневматический ГПДЛ-1 | 17. Задвижка электрическая |
| 2. Шнековый конвейер для свеклы | 10. Насос | 18. Шнек для подачи пектина в бункер |
| 3. Камнеловушка ЛТП-02 | 11. Самовыгуживающая центрифуга ПС-1200 | 19. Нория для пектина |
| 4. Соломоволушка ССТ-700М | 12. Емкость-накопитель с делением | 20. Распылительная сушилка |
| 5. Автоматические весы | 13. Дозатор | 21. Конденсатор |
| 6. Свеклобойка КМЗ-57М | 14. Реактор | 22. Сборник для воды |
| 7. Водоотделитель пектина в дозатор | 15. Транспортерные элементы для подачи пектина в дозатор | 23. Упаковочная установка А5-КРВ |
| 8. Свекло-реза СЦБ-16М | 16. Бункер для пектина | 24. Экстрактор |

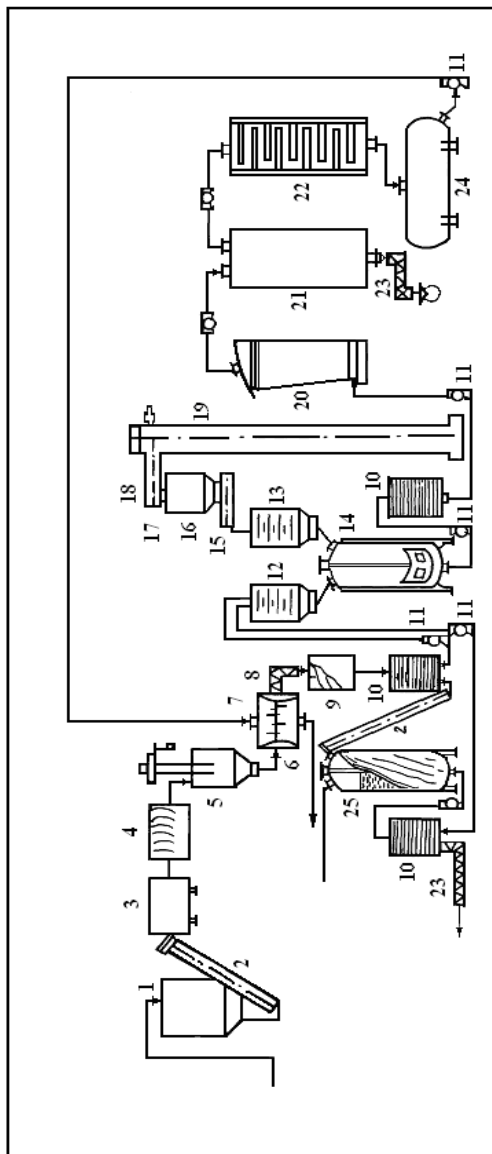


Рис.27. Технологическая схема производства красного свеклольно-гребенного красителя

1. Бункер для свеклы
2. Шнековый конвейер для свеклы
3. Комболовушка ЛТП-02
4. Соломоловушка ССТ-700М
5. Автоматическая весы
6. Свеклоломилка КМЗ-57М
7. Водоотделитель
8. Шнек для подачи свеклы на резку
9. Свеклорезка СЦБ-16М

10. Пресс пневматический ГПНД-1
11. Насос поршневой
12. Емкость-накопитель с делением
13. Дозатор
14. Реактор
15. Транспортные элементы для подачи гребни в суччик взвешивания
16. Бункер для гребни
17. Задвижка электрическая

18. Шнек для подачи гребни в бункер
19. Нория для гребни
20. Сепаратор Де-Лаваль
21. Лифтовая сушилка КС-30П
22. Конденсатор
23. Шнеки для подачи готового продукта и для отхода
24. Сборник воли
25. Экстрактор с мешалкой

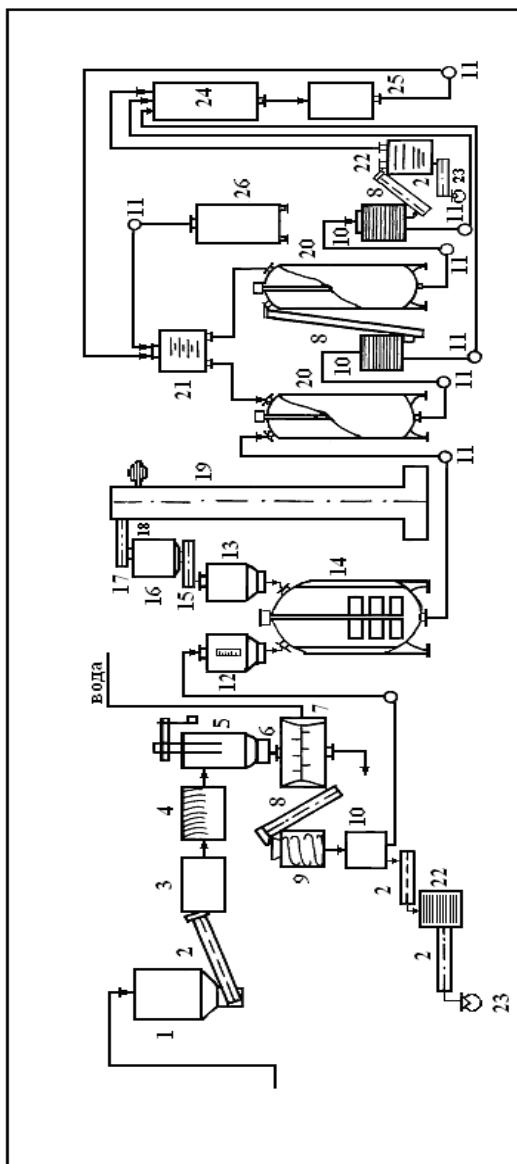


Рис.28. Технологическая схема получения желтого морковнопектинового препарата

- | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1. Бункер для моркови | 10. Фильтр-пресс АО-57-4 | 19. Норрия для пектина | 26. Емкость для чистого растворителя |
| 2. Транспортер для подачи моркови | 11. Насос | 20. Камера для осаждения и промывки осадка | |
| 3. Камнеловушка ЛТП-62 | 12. Емкость для морковного сока | 21. Емкость для растворителя | |
| 4. Соломолушка ССТ-700М | 13. Дозатор | 22. Сушилка | |
| 5. Автоматические весы | 14. Аппарат для перемешивания | 23. Упаковочная установка А5-КРВ | |
| 6. Моечный аппарат А9-КПА/1 | 15. Транспортер для подачи пектина | 24. Регенератор | |
| 7. Водоотделитель | 16. Бункер для порошка пектина | 25. Сборник | |
| 8. Шнек для подачи моркови на резку | 17. Заводка электрическая | | |
| 9. Центробежная резка СЦБ-16М | 18. Шнек для подачи пектина в бункер | | |

Критический анализ литературных данных показал необходимость поиска новых реагентов из доступных и дешевых сырьевых источников с комплексом свойств: стабилизатора агрегативно-кинетической устойчивости буровых растворов, регулятора водоотдачи, а также обладающего бактерицидными свойствами.

Состав и структура пектиновых веществ являются основой проявления множества технологических свойств, в частности, как гидрофильный агент структурообразующими и бактериостатическими свойствами вполне могут заменить различные реагенты синтетического и природного происхождения.

Объектом исследования были суспензии глин в воде и четыре образца пектина: яблочный (ЯП) (–COOH 4,89%; –OCH₃ 9,80%); свекловичный (СП) (–COOH 11,84%; –OCH₃ 6,10%); цитрусовый (ЦП) (–COOH 4,40%; –OCH₃ 11,78%); из боярышника (ПКТ) (–COOH 8,67%; –OCH₃ 5,43 %).

Результаты эксперимента стабилизации бурового раствора с пектином из боярышника приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Результаты стабилизации суспензии глин пектином из боярышника

Соотношение компонентов			Водоотдача (В), см ³ /за 30мин	Условная вязкость (Т500), сек	Удельный вес (γ), г/см ³	Водородный показатель, рН	Стат.напр. сдвига (СНС) θ ₁ /θ ₁₀ , мг/см ²	Толщина глинистой корки (К), мм
Вода, г	Глина, г	Пектин, г						
100	6	-	-	-	-	5,3	-	-
100	6	0,3	26,8	15,0	1,030	7,5	05/10	1,0
100	6	0,5	12,0	16,5	1,030	7,5	10/15	1,5
100	6	0,8	9,0	16,0	1,045	8,0	15/20	2,0
100	6	1,0	5,5	16,0	1,045	8,3	20/26	1,0
100	6	1,3	5,8	16,0	1,045	8,2	25/38	1,0
100	6	1,5	5,8	16,5	1,045	8,5	37/40	-
100	6	1,8	5,3	17,5	1,050	8,5	39/43	2,0
100	6	2,0	5,0	18,2	1,052	8,5	44/48	1,5
100	6	2,3	5,8	26,0	1,052	8,5	49/52	1,1
100	6	2,5	6,0	32,0	1,058	8,5	-	1,2
100	6	2,8	6,0	240сек	1,050	8,5	-	1,2*
100	6	3,0	6,0	240сек	1,050	8,5	-	1,5*

* Образуется плотная студенистая масса

Как видно из табл. 6 и рис. 30, 31, при увеличении количества глины и пектина в растворе (при соотношении вода; глина; пектин, соответственно, 100:6:3) увеличивается вязкость раствора, максимальное ее значение достигает 240 сек. При минимальных количествах

пектина (0,3; 0,5; 0,8 г) с течением времени (24 ч) в растворе наблюдается расслоение жидкости, нежелательное для буровых растворов. При содержании пектина 1,0; 1,3; 1,5; 1,8; 2,0 г в смеси не наблюдается расслоения жидкости, и вязкость удовлетворительна.

Однако, минимальное количество водоотдачи достигается при соотношении компонентов 100:6:1. С увеличением количества пектина до 2,3; 2,5; 2,8; 3,0 г вязкость раствора резко возрастает и выходит за пределы оптимального для буровых растворов значения.

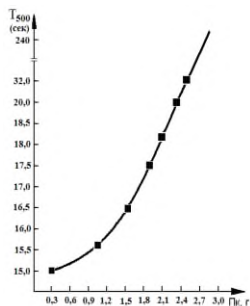


Рис. 30. Зависимость условной вязкости (Т500, сек) раствора от количества пектина из боярышника.

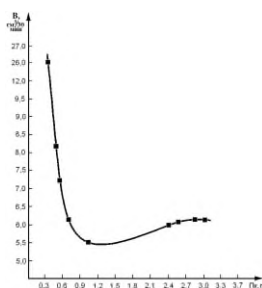


Рис. 31. Зависимость водоотдачи от количества пектина из боярышника.

Определено оптимальное соотношение компонентов вода:глина:пектин 100:6:1, при котором можно получить буровой раствор с минимальной водоотдачей (В) 5,5 см³/за 30 мин; удельный вес (γ) – 1,045 г/см³; условная вязкость (Т500) – 16 сек; рН=8,3; СНС 20/26 мг/см².

При таком соотношении раствор однородный, агрегативно и кинетически устойчив, стабильно сохраняется в течение 5 и более суток.

В процессе обработки глинистым раствором стенок скважины, дисперсная фаза обогащается частицами породы, а дисперсионная среда – минерализованными водами, встречаемыми в разрезе при бурении скважины.

Поэтому дальнейшее исследование было проведено с минерализованной водой, где в качестве солеобразующего компонента использована техническая сода (Na₂CO₃) (табл. 7).

Из табл. 7 видно, что при использовании минерализованной воды при оптимальном соотношении компонентов 100:6:1 наблюдается увеличение значения водоотдачи и уменьшение значения СНС, по сравнению с использованием обычной водопроводной воды.

Таблица 7 – Результаты стабилизации буровых растворов в присутствии пектина из боярышника в минерализованной воде

Состав				Параметры		
Вода, мл	Глина, г	Пектин из боярышника, г	Сода, г	V, см ³ /за 30 мин	pH	СНС θ_1/θ_{10} , мг/см ²
100	6	0,3	12,6	89,0	9	1,44/1,92
100	6	0,5	12,6	43,2	9	1,56/2,16
100	6	0,8	12,6	36,5	9	1,6/2,2
100	6	1,0	12,6	26,6	9	1,92/2,64

Результаты экспериментов по изучению возможностей стабилизации буровых растворов пектиновыми веществами из различных источников их получения показали, что пектины из плодов Боярышника обладают некоторым преимуществом по сравнению со свекловичным, яблочным и цитрусовым пектинами.

Стабилизация коллоидных частиц буровых растворов, по видимому, происходит за счет образования вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества и создания достаточно высокого ξ - потенциала. Это происходит благодаря возникшей химической связи между функциональными группами высокомолекулярных веществ и глинистыми минералами.

ИК–спектроскопические данные свидетельствуют о возможном образовании водородных связей между коллоидными частицами глинистых минералов с пектиновыми веществами.

Энергия одной водородной связи невелика (16 -32 кдж/моль). Но когда в молекуле полимера большое число функциональных групп, способных их образовать, то общая энергия становится значительной, т.е. энергия взаимодействия глинистой частицы с молекулами пектина дает возможность образования глино-пектинового комплекса, являющегося мощным барьером, препятствующим агрегированию частиц. В результате чего получается агрегативно-кинетически устойчивый буровой раствор с минимальным значением водоотдачи - 5,5 см³/ за 30 мин.

Изучение бактериостатической активности буровых растворов, стабилизированных пектином. Буровые растворы содержат большое количество микроорганизмов, попадающих в них из глины, воды, атмосферы и из разбурываемых пород. Недостатком многих химических реагентов является их ферментативная неустойчивость.

Особенно богаты микрофлорой пластовые воды, содержащие бактерии: сульфатовосстанавливающие, денитрифицирующие, разлагаю-

щие нафтенновые кислоты и нафтенаты, сбраживающие углеводы и белковые вещества.

Некоторые реагенты в буровом растворе являются хорошей питательной средой для этих микроорганизмов, например, углеводы и танины.

С целью изучения бактериостатической активности пектиновых препаратов, полученных из свекловичных выжимок (ПКС), из боярышника (ПКТ), в комплексе с глинистыми минералами (ГЛ+ПКС) в сравнении с контрольным образцом глины (ГЛ), проведены испытания в ИВМиБ, КНАУ им.К.И.Скрябина, согласно «Методических указаний по определению чувствительности к антибиотикам возбудителей инфекционных болезней» методом серийных разведений и методом диффузии в агар с применением дисков, содержащих испытуемые препараты (табл. 8).

Таблица 8 – Результаты испытания методом серийных разведений

Рост культуры E.coli в МПБ с препаратами (ПКС, ПКТ, ГЛ, Гл+ПКС) в следующих разведениях, мг/мл								Микробная чувств-сть, мг/мл
21,4	10,7	5,35	2,65	1,34	0,67	0,33	0,17	ПКС:16,05
-	+	+	+	+	+	+	+	
53,56	26,78	13,39	6,70	3,35	1,67	0,84	0,42	ПКТ: 40,17
-	+	+	+	+	+	+	+	
35	17,5	8,75	4,38	2,19	1,09	0,55	0,28	ГЛ: 35
+	+	+	+	+	+	+	+	
26	13	6,5	3,25	1,63	0,81	0,41	0,20	Гл +ПКС 19,5
-	+	+	+	+	+	+	+	

Примечание – Препараты, в указанных дозах разведения обладающие бактериостатическим действием (-), не обладающие (+).

Установлено, что в контрольном образце глина не активна по отношению к E.coli в концентрациях 35 мг/мл и ниже. А в комплексе со свекловичным пектином (ГЛ+ПКС) бактериостатическое действие проявляется при разведении 19,5 мг/мл, которое незначительно отличается от дозы разведения бактериостатического действия самого свекловичного пектина (16,05 мг/мл) по отношению к данному виду разновидности кишечной палочки.

В то же время микробная чувствительность пектина из боярышника (ПКТ) проявляется при больших дозах разведения – 40,17 мг/мл. Различные действия пектиновых препаратов по отношению E.coli объясняются различным количеством карбоксильных групп в исходных продуктах (-COOH (ПКТ) – 8,67%; -COOH (ПКС) –11,84%). Увеличе-

ние количества карбоксильных групп сдвигает рН среды в более кислую область, оказывая, тем самым, бактериостатическое действие препаратов по отношению *E.coli*.

Таким образом, наиболее приемлемыми для улучшения качества буровых растворов являются пектины с наибольшим количеством карбоксильных групп, образующих большую концентрацию ионов водорода в растворе, бактериостатическое действие которого проявляется в меньших дозах разведения. Поэтому пектины с малым количеством –СООН групп, такие как яблочный (–СООН, 4,89 %) и цитрусовые (–СООН, 4,40 %), мало эффективны для стабилизации буровых растворов.

В шестой главе изложены методы исследования.

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствован способ получения природных пигментов столовой свёклы; определена устойчивость выделенных пигментов в зависимости от технологии их получения, температуры и рН среды.

2. Установлена возможность стабилизации структуры бетанина и β-каротина природными веществами – пектинами и полифенолами дубовой коры и гребней винограда, определены оптимальные условия стабилизации природных красителей и области их практического использования.

3. Произведена квантово–химическая оценка структуры красителей и их стабилизаторов. Определены заряды на атомах бетанина и β-каротина, длины связей, на основании чего предложены возможные схемы стабилизации природных красителей.

4. Получен новый ассортимент пектиновых веществ из плодов дикорастущего плодового дерева – Боярышника понтийского, широко произрастающего на юге КР.

5. Установлено, что пектиновые вещества и промышленные отходы, содержащие их, могут быть эффективными компонентами, улучшающими свойства буровых растворов, снижающими затраты горнодобывающей промышленности.

6. Разработаны технологические схемы и условия получения стабилизированных природных красителей в промышленном масштабе. Предложены и апробированы области практического использования стабилизированных красителей для изготовления кондитерских, колбасных изделий и сливочного масла.

7. Произведены испытания бактериостатической активности природных красителей, пектинов, полученных из различных растительных источников.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Токтосунова Б. Физико-химические основы и технологические параметры стабилизации пигментов растительного сырья [Текст] / Б.Токтосунова. – Б.: Тип. КНУ им. Ж.. Баласагына, 2010. – 204 с.
2. Токтосунова Б. Способ окраски вареных колбасных изделий [Текст]: Предпатент № 50 КР. –1996. / Б. Токтосунова, Б. С. Тамабаева, М. М. Мусульманова и др. – 1996. – 8 с.
3. Токтосунова Б. Способ выделения красно-фиолетового пигмента [Текст]: Положит.реш. о выдаче предпатента по заявке № 970039.1 от 15.07.99. / Б. Токтосунова, З. Дж. Ашубаева, Р. И. Сарыбаева и др.
4. Токтосунова Б. Способ получения профилактического препарата медицинского назначения [Текст]: Предпатент № 537 КР.–2002 / Б.Токтосунова, В. Ф. Бурмистров, Н. А. Омурзакова и др. – 2002. – 8с.
5. Токтосунова Б. Способ выделения пигмента бетанина [Текст]: Предпатент № 954 КР.– 2007 / Б. Токтосунова, А. Адышева, Г. Э. Батракеева и др. – 2007. – 10 с.
6. Токтосунова Б. Способ получения буровых растворов стабильной агрегативно-кинетической устойчивостью [Текст]: Патент №1453 КР.-2012/ Б.Токтосунова, А.Ж.Ысаков, З.Б.Кочкорова, И.Ж. Насырымбеков, Ч.К.Токтобаева.
7. Токтосунова Б.Влияние концентрата каротино-пектинового препарата на содержание β – каротина в консервированном сливочном масле [Текст] / Б.Токтосунова, Г.Д.Селезнева, Ф.А.Вышемирский и др.// Сб. науч. тр. ИХ и ХТ НАН КР. – Б., 1995. – С.45-47.
8. Токтосунова Б. Увеличение срока хранения стерилизованного сливочного масла с добавкой каротина и пектина [Текст] / Б.Токтосунова, Д.В.Завьялова, Г.Д.Селезнева и др. // Сб. науч. тр. ИХ и ХТ НАН КР.–Б., 1995.– С.48-51.
9. Токтосунова Б. Влияние β -каротина на интенсивность окислительных процессов в консервированном сливочном масле в процессе хранения [Текст] / Б. Токтосунова, Г.Д.Селезнева, Ф.А.Вышемирский и др. // Сб. науч. тр. ИХ и ХТ НАН КР. – Б., 1995. – С.52-55.
10. Токтосунова Б. Бетанинпектиновый комплекс в качестве антидотного средства [Текст] / Б.Токтосунова, Б.Б.Мокеева, Д.О.Исмаилова и др. // Сб. науч. тр. ИХ и ХТ НАН КР. – Б., 1996.– Ч.1. – С.96-97.
11. Toktosunova B. Betaninpectin complex as antidote remedy [Text] / B.Toktosunova, B.B. Mokeeva, D.O.Ismailova //Abstract collection of transactions ICHandCHT NAN KR. – Bishkek “Ilim”. – 1997. – С.19.

12. Токтосунова Б. Пектин из плодов дикорастущего дерева Сары-Айвана [Текст] / Б. Токтосунова, К.К.Каратаева, Б.Б.Мокеева и др. // Сб. науч. тр. IX и ХТ НАН КР. –Б.: Илим,1998. – С.152-155.
13. Токтосунова Б. Профилактический препарат на основе природного полимера [Текст] / Б. Токтосунова, В.Ф.Бурмистров, Н.А.Омурзакова и др. // Наука и новые техн.– Б., 2000. – № 6. – С.104-106.
14. Адышева А. Получение стабильных буровых растворов на основе коллоидной защиты [Текст] / А.Адышева, А.Ж.Ысаков, Б.Токтосунова и др.// Наука и новые техн. – Б., 2003. – № 2. – С.12-15.
15. Токтосунова Б. Спектроскопическое исследование стабилизированного пектином коллоидных частиц буровых растворов [Текст] / Б.Токтосунова, А. А.дышева, А.Ж. Ысаков и др.// Известия ВУЗов. – Б., 2005. – №3. – С.191-193.
16. Калчаева Б.Ш. Физико-химические свойства глины Жаз-Кечууского месторождения [Текст] / Б. Ш. Калчаева, З. Б. Кочкорова, Б.Токтосунова и др.// Известия НАН КР.– Б., 2007. – № 2. – С.117-120.
17. Токтосунова Б. Способ разделения природных пигментов [Текст] / Б.Токтосунова, Г.Э.Батракеева, Ч.К.Токтобаева.// Известия КГТУ им.И.Раззакова. – Б., 2007. –№11. – С. 157-159.
18. Токтосунова Б. Стабилизация природных красителей модифицированными полисахаридами [Текст] / Б. Токтосунова, А.С. Султанкулова, З. Ш. Шаршеналиева // Наука и новые техн. – Б., 2007.– №1. – С.30-31.
- 19.Токтосунова Б. Изучение влияния физико-химических факторов на стабилизированные природные красители [Текст] / Б.Токтосунова, А.С.Султанкулова // Вестник КРСУ.–Бишкек, 2011. – Том 11.– №11.– С.126-129.
20. Токтосунова Б. Способ получения буровых растворов стабильной агрегативно-кинетической устойчивостью [Текст] / Б.Токтосунова, А.Ж. Ысаков, З.Б.Кочкорова, И.Ж.Насырымбеков, Ч.К.Токтобаева.// Интеллектуалдык менчик. – Б., 2012. – №5. – С. 18-20.
21. Адышева А. Бактериостатическая активность комплекса пектина с пигментом бетанином [Текст] / А.Адышева, Б.Токтосунова, З.Ш.Шаршеналиева и др.// Исследования, результаты. – Алматы. – 2006. – № 1. – С.248-251.
- 22.Токтосунова Б. Природные карбоксильсодержащие полиэлектролиты – стабилизаторы фильтрационных свойств буровых растворов [Текст] / Б.Токтосунова // Нефть и газ. – Тюмень, 2010. – № 6. – С.87-91.

23. Токтосунова Б. Стабилизаторы свойств – натуральных пигментов и буровых растворов [Текст] / Б.Токтосунова // Нефть и газ. – Тюмень, 2011. – № 1. – С.79-83.

24. Токтосунова Б. Выделение пигментов бетацианинов [Текст] / Б.Токтосунова // Вест.Техн. ун-та Таджикистана. – Душанбе «Ирфон», 2011.– №4 (18). – С.78-83.

25. Токтосунова Б. Бетанин, структура и стабилизация [Текст] / Б.Токтосунова // Вест. Техн. ун-та Таджикистана. – Душанбе «Ирфон», 2011. – №4 (18). – С.84-90.

26. Токтосунова Б. Стабилизация пектином каротиноидов морковного сока [Текст] / Б.Токтосунова // Вестник КазНТУ, №4. – Алма-Ата. – 2011. – С.18-20.

27. Токтосунова Б. Химизм стабилизации свойств буровых растворов пектином [Текст] / Б.Токтосунова // Нефть и газ. – Тюмень, 2011.– №5. – С.78-80.

28. Токтосунова Б. Пектин как стабилизатор бетанинового пигмента [Текст] / Б Токтосунова, З Дж. Ашубаева, С.С.Черников // Тр. Все союзн.науч.-техн. конф. «Итоги и перспективы использования природных и синтетических высокомолекулярных соединений в производстве пищи» (Суздаль). – М.,1991. – С.169-170.

29. Токтосунова Б. Новые буровые растворы на основе гидрофильных коллоидов [Текст] / Б.Токтосунова, А. Ж. Ысаков, К.К.Касымалиева и др.// Межд. науч. прак. конф., посвящен. 50-летию кафедры ГПИ КГ-МИ «Геология, минеральные ресурсы, охрана недр Кыргызстана». – Б., – 200. – С.187-193.

30. Ломтева Ю.В. Препарат-носитель с развитой поверхностью для выведения из организма человека различных токсинов [Текст] / Ю.В.Ломтева, Б. Токтосунова, К.К.Касымалиева и др.// Межд. конф. молодых ученых и студентов «Состояние и перспективы развития современной медицины в новом тысячелетии» КГМА.– Б., 2001.– С.249-251.

31. Адышева А. Природные карбоксилсодержащие полиэлектролиты в качестве стабилизатора пигмента бетанина и коллоидных частиц глинистых минералов [Текст] / А.Адышева, Б.Токтосунова, Ч.К.Токтобаева и др.// Межд. науч. -техн. конф. «Инновации в образовании, науке и технике» посвященная 100-летию первого ректора, проф. Сухомлинова Г.А.– Б., 2006. – С. 112-116.

32. Токтосунова Б. Пектины-антиоксиданты и стабилизаторы пищевых продуктов [Текст] / Б.Токтосунова // Межд. сем. «Проблемы использования современных химических технологий в биомедицине и здравоохранении».– Б., 2008.– С.5-8.

33. Максимова С.А. Природные карбоксилсодержащие полиэлектролиты в качестве регулятора свойств бетанина [Текст] / С.А.Максимова, Б.Токтосунова // Матер. 48-й науч. - техн. конф. мол. уч., аспи ст. «Наука молодых к прогрессу!». – Б., 2006. – С.295-297.

34. Токтосунова Б. Стабилизация пигмента бетанина полифенолами дубовой коры [Текст] / Б.Токтосунова // Межд науч.-техн. конф. «Композиционные строительные материалы».Теория и практика: сб. статей. – Пенза. – 2011. – С.158-162.

35. Токтосунова Б. Стабилизация пигмента бетанина полифенолами гребней винограда [Текст] / Б. Токтосунова // Межд науч. -техн. конф. «Композиционные строительные материалы».Теория и практика: сб. статей. – Пенза. – 2011. – С.162-165.

36. Токтосунова Б. Влияние функциональных групп пектина на стабилизацию полиеновых хромофоров каротина [Текст] / Б.Токтосунова // Нефть и газ. – Тюмень, 2012.– №3. – С.100-103.

37. Ашубаева З.Дж. Красители, пищевые натуральные. ТУ 7414.3537619004–93 [Текст]/ З.Дж.Ашубаева, Б. Токтосунова, Н.К Мамбеталиева. – Б., 1993. – 11с.

38. Ашубаева З.Дж. Желе. ТУ 9163-20664818001– 95 [Текст] / З. Дж. Ашубаева, Б.Токтосунова, А. П. Муслимов и др. – Бишкек., 1995. – 12 с.

Токтосунова Батманын

«Табигый пигменттерди полифенолдор жана пектиндер менен химиялык стабилдештируу» деген темадагы 02.00.03-органикалык химия адистиги боюнча химия илиминин доктору окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

РЕЗЮМЕси

Негизги сөздөр: пектин; пектин кислотасы, полифенолдор, бетанин, бетаксантин, β -каротин, резонанстык тизмек, чиеленишкен кош байланыштар, хромофордук группалар, турукташтыруу, бактериостатикалык активдүүлүк, бургулоо эритмеси, агрегативдик-кинетикалык туруктуулук, кванттык-химиялык эсептөөлөр.

Изилдөөнүн объектиси: пектин заттары, табигый пигменттер–бетанин, бетаксантин, β -каротин; чопо; бургулоо суюктугу; эмендин кабыгынын жана жүзүм сабактарынын полифенолдору.

Иштин максаты: табигый пигменттерди бөлүп алуу (бетанин, бетаксантин, β -каротин) жана аларды химиялык турукташтыруу; ал учун пектинди жана полифенолдорду колдонуу; атомдордогу заряддардын чоңдугун, байланыштардын узундугун жана табигый пигменттер менен турукташтыргычтардын өз ара аракеттенишүүгө мүмкүн болгон орундарын аныктоо үчүн алардын түзүлүшүн кванттык-химиялык эсептөөлөр аркылуу аткаруу; бетаниндин, чополордун, турукташтыргычтардын жана алардын топтомдорунун бактериостатикалык активдүүлүгүн сыноо; пектинди жана кайра иштетүүчү өнөр жайынын калдыктарын тоо-кен өнөр жайындагы бургулоо иштеринде колдонуунун мүмкүнчүлүктөрүн аныктоо боюнча изилдөөлөрдү жүргүзүү.

Изилдөө усулдары: УФ– жана ИК– спектроскопия, Масс-спектрометрия, силикаттй анализ, хроматография, кванттык-химиялык эсептөөлөр.

Приборлор жана жабдуулар: КФК-2-УХЛ 4.2 маркасындагы фотоколориметр; ИРФ-22 рефрактометри; суубергич СТУ 101-227-62; рентгенограмма Со-нурлануусу бар ДРОН-2 аткарылды, Толстойдун прибору; АГ-2 же АГ – 3ПП ареометрлери; СПВ-5 вискозиметри; FT-IR спектрофотометри Модель-400 Nicolet; СНС-2.

Илимий жаңылык: Пектин заттарынын жана анын тутумундагы карбоксил (-COOH) жана метоксил (-OCH₃) топтомдорунун катышынын табигый пигменттердин (бетанин, β -каротин) туруктуулугуна тийгизген таасирин изилдөө биринчи жолу жүргүзүлдү; бетаниндин өсүмдүктөрдүн полифенолдору менен өз ара аракеттенишүүсүнүн негизинде температурага жана рН чөйрөнүн кеңири диапазонунда туруктуу болгон препараттар алынды; аш кызылчасынын сыгындысынан бетанинди бөлүп алуунун жаңы жөнөтүлгөн жана өркүндөтүлгөн технологиясы иштелип чыкты; жапайы Понтий долоносунан пектинди алуу мүмкүнчүлүгү биринчи жолу аныкталды; табигый пигменттер менен турукташтыргычтардын өз ара аракеттенишүүгө мүмкүн болгон орундарын аныктоо үчүн кванттык-химиялык эсептөөлөр жүргүзүлдү; пектин заттары жана анын бетанин менен болгон, чопонун анын турукташтыргыч агенти менен болгон топтомдорунун бактериостатикалык активтүүлүктөрү аныкталды; биринчи жолу пектин заттарын бургулоо эритмесинин агрегаттык-кинетикалык туруктуулугун турукташтырууда колдонуп, эн аз суу бергичтүү, бактериостатикалык активдүүлүктөгү бургулоо эритмеси алынаары аныкталды.

Колдонуу областы: тамак - аш өнөр жайы, медицина, микробиология, бургулоо иштеринин технологиясында.

РЕЗЮМЕ

диссертационной работы Токтосуновой Батмы на тему: «Химическая стабилизация природных пигментов пектинами и полифенолами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Ключевые слова: пектин, пектиновая кислота, полифенолы, бетанин, бетаксантин, β -каротин, резонансная структура, конъюгированные двойные связи, хроматофорные группы, стабилизация, бактериостатическая активность, буровой раствор, агрегативно-кинетическая устойчивость, квантово-химические расчёты.

Объект исследования: пектиновые вещества, природные пигменты – бетанин, бетаксантин; β -каротин, глина, буровой раствор, полифенолы дубовой коры и гребней винограда.

Цель работы: выделение природных пигментов (бетанин, бетаксантин, β -каротин) и их химическая стабилизация; для чего использовать пектиновые вещества и полифенолы; выполнение квантово-химические расчёты структуры природных пигментов и их стабилизаторов для определения величин зарядов на атомах, длин связей и мест возможного взаимодействия природных пигментов и стабилизаторов; провести испытания на бактериостатическую активность бетанина, глины, стабилизаторов и их комплексов; провести исследования по определению возможностей использования пектинов и отходов перерабатывающей промышленности при буровых работах в горнодобывающей промышленности.

Методы исследований: УФ- и ИК- спектроскопия, масс-спектрометрия, силикатный анализ; хроматография; квантово - химические расчёты.

Приборы и оборудование: фотоколориметр марки КФК-2-УХЛ4.2; рефрактометр ИРФ-22; водоотдача-СТУ 101-227-62; рентгенограмма выполнена на ДРОН-2 (Со-излучение), прибор Толстого; ареометры АГ-2 или АГ – 3ПП; вискозиметр СПВ-5; спектрофотометр FT-IR Модель-400 Nicolet; СНС-2.

Научная новизна: впервые изучено влияние соотношения карбоксильных (-СООН) и метоксильных (-ОСН₃) – групп в структуре пектина на стабильность природных пигментов (бетанин, β -каротин); получены стабильные к термической обработке и к широкому диапазону рН среды препараты на основе взаимодействия бетанина с полифенолами дубовой коры и гребней винограда; разработана новая усовершенствованная технология выделения бетанина из выжимок столовой свеклы; впервые установлена возможность получения пектина из дикорастущего плодоносного дерева Боярышника понтийского; проведены квантово-химические расчёты структуры природных пигментов и их стабилизаторов для установления мест их возможного взаимодействия; проведены испытания бактериостатической активности пектиновых веществ и его комплекса с бетанином, глины с их стабилизирующим агентом; впервые установлена возможность использования пектиновых веществ для стабилизации агрегативно-кинетической устойчивости буровых растворов с минимальной водоотдачей и бактериостатической активностью.

Область применения: пищевая промышленность, медицина, микробиология, технология буровых работ.

RESUME

of Batma Toktosunova's thesis on the theme: "Chemical stabilization of natural pigments by pectins and polyphenols" to receive an academic degree of doctor of chemistry in the majors Organic chemistry (02.00.03).

Key words: pectin, pectic acid, polyphenols, betanin, betaxanthin, β -carotene, resonance structure, conjugated olefinic links, chromophoric groups, stabilization, bacteriostatic activity, drilling fluid, aggregative and kinetic stability, quantum and chemical calculations.

Object of the research: pectins, natural pigments such as betanin, betaxanthin; β -carotene, clay, drilling fluid, polyphenols of oak bark and combs of grapes.

Objective of the research: To extract natural pigments (betanin, betaxanthin, β -carotene) and their chemical stabilization; what for pectins and polyphenols are used; to perform quantum and chemical calculations of natural pigments structures and their stabilizers and complexes; to provide research on determination of pectins and processing industry wastes availability during drilling work in mining industry.

Methods of research: ultraviolet and infrared spectroscopy, mass spectrometry, silicate analysis; chromatography; quantum and chemical calculations.

Devices and Equipment: Photocolorimeter of КФК-2-УХЛ 4.2; refractometer ИРФ-22; filtration loss СТУ101-227-62; radiograph was made (so-radiation) with ДРОН-2, the equipment by Tolstoi; hydrometer АГ-2 or АГ – 3ПП; viscosimeter СПВ-5; spectrophotometer FT-IR model 400 Nicolet; СНС-2.

Scientific novelty: For the first time ever it was studied the influence of carboxy (-COOH) and methoxy groups (-OCH₃) interrelations in the structure of pectin on stability of natural pigments (betanin, betaxanthin); it was received stable to heat treatment and with a broad band pH environment preparations on the basis of interrelation of betanin and polyphenols of oak bark and combs of grapes; it was developed a new simple and streamlined technology of betanin excreting from the bagasse of a table beet; for the first time ever it was found out the possibility to receive pectin from a wild-growing fruitful tree of crataegus pontica; it was performed quantum and chemical calculations of the natural pigments structure and their stabilizers to establish the places of their possible interrogation; it was carried out tests on bacteriostatic activity of pectins and its complex with betanin, clay with their stabilizing agent; for the first time ever it was established the possibility to use pectins for stabilization of aggregative and kinetic stability of drilling fluid with the minimum of filtration loss and bacteriostatic activity.

Field of practical application: food industry, medicine, microbiology, technology of drilling work.



VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН
ИЗОБРЕТЕНИЙ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
«НОВОЕ ВРЕМЯ»

«Устойчивое развитие во время перемен»



**ДИПЛОМ
СЕРЕБРЕННОЙ МЕДАЛЬЮ
НАГРАЖДАЕТСЯ**

**Б.Б. Токтосунова, В.Ф. Бурмистров,
Н.А. Омурзакова, А.С. Султанкулова,
К.К. Касымалиева, Г.Э. Батыракеева
(г. Бишкек, Кыргызская Республика)**

за разработку

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО
ПРЕПАРАТА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Президент
Международного жюри

профессор Пьер Фюмьер
(Бельгия)

Почетный
Президент Салона

профессор А. Онипко
(Украина)

Председатель
Наградной комиссии

профессор В.П. Гоч
(Украина)

**г. Севастополь
27-29 сентября 2012 г.**

Подписано к печати 21.11.12
Формат 60x84 1/16
Объем 2,7 п.л.
Бумага офсетная.

Тираж 100
Типография “Махprint”, ул. Алма-Атинская 207
Тел.: (0312) 48 31 85