

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

### POLIGALAKTURON KISLOTA ASOSIDA GIDROGELLARNING HOSIL BO'LISHINI O'RGANISH

### STUDY OF THE FORMATION OF HYDROGELS BASED ON POLYGALACTURONIC ACID

*Нурматова М.*

*Ферганский государственный университет,  
доцент кафедры химии, PhD по химическим наукам*

Нурматова М. (2023). ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ. Actacam, 3(3), 279. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10398915>

**Аннотация.** В статье приведены результаты количественного анализа и методы получения гидрогелей на основе полигалактуроновой кислоты, которые позволяют дополнить недостаток влаги в почве и при этом не нарушают основные жизненные функции растений.

**Ключевые слова и выражения:** пектин, полигалактуроновая кислота, гидрогели, набухаемость, студни, полисахариды, полиурониды, гемипеллюлоза, степень этерификации.

**Annotatsiya.** Maqolada tuproqdagi namlik yetishmasligini to'ldirish imkonini beruvchi va o'simliklarning asosiy hayotiy vazifalarini buzmaydigan poligalakturon kislotasi asosidagi gidrogellar olinish usullari va miqdoriy tarkibini analiz natijalari keltirilgan.

**Kalit so'z va iboralar:** pektin, poligalakturon kislotasi, gidrogel, bo'kish, iviqlar, polisaxaridlar, poliuronidlar, gemitselluloza, eterifikatsiyalanish darajasi.

**Annotation.** The article presents the results of quantitative analysis and methods for obtaining hydrogels based on polygalacturonic acid, which make it possible to supplement the lack of moisture in the soil and at the same time do not violate the basic vital functions of plants.

**Key words and expressions:** pectin, polygalacturonic acid, hydrogels, swelling, jelly, polysaccharides, polyuronides, hemicellulose, degree of esterification.

Полигалактуроновая кислота составляет основу всех пектиновых веществ, которые очень широко распространены в природе. Проблема создания новых эффективных препаратов для сельского хозяйства является предпосылкой получения новых знаний о синтезе и прогнозе свойств гидрогелей на основе полигалактуроновой кислоты. При этом имеет важное значение набухаемость

пектиновых веществ, которая упрощает способы применения, способствует повышению биосовместимости препаратов и возможности их более широкого практического применения.

Одним из важных направлений науки и практики является создание новых агропрепаратов на основе природных ресурсов. Актуальными в данном направлении работами являются исследования производных полисахаридов, содержащих кислотные и основные функциональные группы, возможность получения на их основе полимерных гидрогелей. В данном случае перспективным является использование ПГК, обладающей водонабухающими и водорастворимыми свойствами, а также способностью к сорбции ионов металлов.

Полиурониды, образованные из целлюлозы, выполняют структурные функции в клеточных стенках растений, которые состоят главным образом из остатков галактуроновой кислоты, соединенных  $\alpha$ –(1→4)-гликозидной связью. Полиурониды с гемицеллюлозами являются основанием этих стенок, объединяющие клетки в единое целое в органах растений (Рис. 1.).

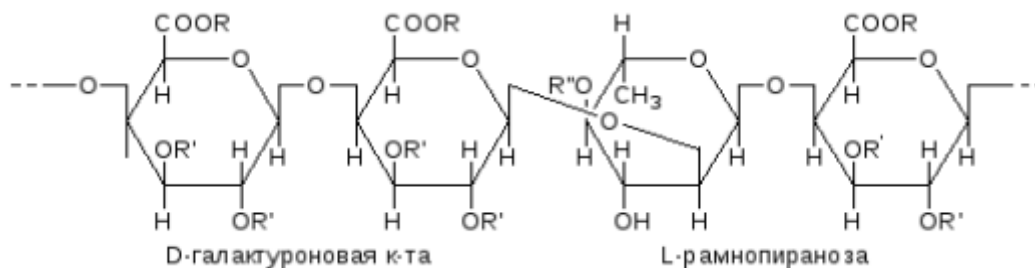


Рис. 1. Химическая структура пектина.

Для ПГК характерно различие распределения карбоксильных групп по всей длине макромолекул, например, карбоксильные группы в пектинах яблок распределены по длине макромолекулы ПГК равномерно, а в ПГК цитрусовых – распределение неравномерное. Следует отметить, что анализ литературных данных указывает на недостаточную изученность гелеобразующих свойств полигалактуроновой кислоты. В этом свете, представляет научно-прикладной интерес получение гидрогелей на основе полигалактуроновой кислоты, изучение

растворимости в воде и других растворителях (эффективными растворителями являются жидкий аммиак и 84% фосфорная кислота), эти свойства ПГК напрямую зависят от её химического строения и степени этерификации [1].

Растворы ПГК приобретают гелевую структуру под влиянием на макромолекулы ряда различных факторов – это особенность строения, межмолекулярное взаимодействие, степень этерификации, распределение пектина карбоксильных групп, молекулярная масса, содержание дегидратирующих веществ, температура, pH среды и др.

### **Экспериментальная часть.**

В настоящем исследовании использовались следующие реагенты и рабочие растворы: KCl, NaCl, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (ледяная), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (ректификат), изопропанол, тиосульфат натрия, ацетат натрия, гидроксид натрия, гидроксид аммония, индикаторы эриохром чёрный Т, мурексид (индикатор) и трилон Б (фиксанал). Все использованные в работе реактивы по классификации соответствовали маркам чистоты х.ч. или ч.д.а.

Определение содержания полигалактуроновой кислоты в пектине проводили согласно отработанной методике [1]. Навеску пектина растворяли в дистиллированной воде при перемешивании до растворения пектина. Из полученного раствора отбирали аликвотную часть, добавляют 2-3 капли индикатора метилового красного и титровали потенциметрически 0,005 М раствором гидроксида натрия. Содержание полигалактуроновой кислоты цитрусового пектина составило  $(66,9 \pm 1,82)\%$ , что подтвердило его высокое качество.

Степень этерификации (СЭ) представляет собой отношение числа карбоксилатных групп к общему содержанию карбоксильных (этерифицированных и неэтерифицированных) групп в пектине. Чем меньше степень этерификации пектина, тем выше его детоксицирующая активность. Для выделенного пектина количество свободных карбоксильных групп составило значение  $(74,67 \pm 5,33)\%$ , а количество карбоксилатных  $(22,81 \pm 2,14)\%$ .

Солубилизирующие свойства пектина зависят от молярной массы, которая зависит от условий выделения пектина из растительного сырья.

Желирующие свойства пектинов увеличиваются с ростом молекулярной массы молекул [2, 3]. Поскольку в процессе получения образуются смеси пектинов с различными длинами цепей, а следовательно, и с различной молярной массой, говорят о некоторой средней молярной массе. Для выделенного из цитрусовой цедры пектина данная величина составляет  $22712,07 \pm 8,11$  Да. Полученный лимонный пектин состоит в среднем из 130–150 мономерных сахаров.

В основе процесса структурообразования ПГК лежит способность снижения растворимости вследствие добавления различных соединений, а также снижения температуры раствора, вследствие чего происходит образование однородного студнеобразного тела, способного удерживать определённую студнеобразную форму. Строение макромолекул ПГК вследствие этого претерпевает изменение, формируются трёхмерные сетки, внутри которых удерживается большое количество молекул воды. На желирующие свойства ПГК основное влияние оказывают линейные размеры макромолекул и их молекулярные массы, с их ростом увеличивается желирующая способность. Условия образования гидрогелей определяет степень этерификации. Для низкоэтерифицированной ПГК условия желирования отличаются – в растворе должны содержаться ионы кальция и присутствовать кислоты.

### **Определение функциональных групп.**

Отбирали навеску образца весом  $\sim 0,1$  г из высушенного сырьевого материала, которую смачивали объемом 5 мл 96%  $C_2H_5OH$ , добавляли дистиллированную воду (100 мл), перемешивали смесь в течение 1,5-2,5 ч., до полного растворения основного вещества. Далее полученный раствор фильтровали, отбирали 10-20 мл, титровали его 0,01 н раствором NaOH при  $pH=7,5$ . Согласно следующему уравнению, производили расчёт количества карбоксильных свободных групп (Кс):

$$K_c, \% = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 0,0045}{0,1 \text{ г}} \times 100$$

где: g –содержащаяся в аликвоте масса пектина (1 мл 0,1н раствора гидроксида натрия, с присутствием 0,0045 г карбоксильных групп).

По завершении титрования раствора в колбу добавляли 5 мл 0,1н NaOH, колбу плотно закрывали крышкой и выстаивали раствор в течение двух часов (25-40°C). Избыток NaOH потенциометрически титровали 0,1н раствором HCl, до резкого увеличения значений pH. Параллельно проводили контрольный и холостой опыты. Расчёт количества этерифицированных карбоксильных групп (Кэ) производили согласно следующему уравнению:

$$K_э = N_{HCl} \times \frac{(V'_{HCl} - V''_{HCl}) \times 0,0045}{0,1 \text{ г}} \times 100$$

где: - объём раствора соляной кислоты с N-нормальностью, пошедший на титрование контрольной пробы; - объём раствора HCl, пошедший на титрование пробы; g- масса пектиновых веществ, г.

Высокоэтерифицированная ПГК способна образовывать кислотно-сахарный студень, в его образовании задействованы свободные недиссоциированные карбоксильные группы, которые связаны между собой водородными связями [4, 5].

Пространственная структура геля в молекуле ПГК формируется двумя способами:

1) когда в молекуле ПГК присутствуют дегидратирующие вещества (сахароза) и в кислой среде, в молекуле ПГК изменяются силы электростатического отталкивания, протекает процесс, который называется сахарно-кислотное гелеобразование;

2) процесс гелеобразования хорошо протекает с участием ионов поливалентных металлов.

Степень этерификации молекул ПГК оказывает влияние на тип их ассоциации. Так, для высокоэтерифицированной ПГК характерно образование гелей в кислой среде (при pH от 3,1 до 3,5), при этом в молекуле должно находиться более 65% сахарозы в виде сухого вещества; для

низкоэтерифицированной ПГК образование гелей происходит в широком диапазоне рН (2,5-6,5), в молекуле ПГК должны присутствовать ионы поливалентных металлов, например кальция, однако содержание сухих веществ не оказывает влияние на процесс гелеобразования.

Высокоэтерифицированная ПГК способна образовывать высокоэластичные гели, которые имеют свойства возвращать свою первоначальную форму после механического воздействия.

Низкоэтерифицированная ПГК способна к образованию, как высокоэластичных гелей, так и высоковязких гелей (не восстанавливающих первоначальную форму после механического воздействия).

ПГК при взаимодействии с металлами образуют соли - полигалактуронаты. Известно, что соли щелочных металлов могут растворяться в воде, а соли, в которых присутствуют поливалентные металлы – не растворяются в воде. Ион двухвалентного кальция между молекулами ПГК образует мостики из ковалентных связей, в которых участвуют карбоксильные группы, создавая трёхмерную гелевую структуру, которая способна хорошо удерживать и блокировать воду.

В кислых растворах растворимые в воде молекулы подвергаются процессу омыления – этерифицированные карбоксильные группы омыляются и между остатками D-галактуроновой кислоты разрушаются гликозидные связи, что влечёт за собой разрушение молекул комплексов.

Если проследить за закономерностями изменения вязкостных свойств в фагномерных трёхмерных структурах систем в зависимости от природы поливалентного катиона, то можно определить зависимость прочности структуры геля от размера (радиуса) иона гелеобразователя. Чем меньший радиус двух- или поливалентного катиона участвует в образовании трёхмерного геля, тем более формируется структурирование и высоковязкие системы. Увеличение радиусов ионов изученных катионов расположено в ряду  $Zn < Co < Al < Ca$ . При образовании пектинатов  $Zn$  и  $Co$  идет создание более

прочных ассоциированных сетчатых структур, имеющих большие количества узлов сетки или «степеней сшивки» по сравнению с системами других пектинов.

### Литература:

1. Саидова (Мирзоева) Р. С. Сорбционная активность пектиновых полисахаридов к ионам двухвалентных металлов. дисс. ...кан. техн. наук: 02.00.04 / Душанбе, 2021. – 124 с.
2. Mantilla-Mantilla M., Durán-Aranguren D., Sierra R. Extraction of pectin from mango (*mangifera indica*) peels // 29th European biomass conference and exhibition, 26-29 April 2021, DOI: 10.5071/29thEUBCE2021-3BV.10.2
3. Рашидова С.Ш., Семенова Л.Н., Мирсагатова Д.А. Технологические особенности комплексной переработки лимоннов сорта «Ялонгоч»// В кН. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». –Барнаул, 2002. С.281-285
4. Максудова Ш.Д. Исследование лимонного пектина с биологически активными свойствами: автореф. дисс. ...кан. хим. наук: 02.00.06 / Максудова Шахноза Дильшатовна.-Ташкент, 2012. – 27 с.
5. Краснова Ю. В. Разработка биотехнологий функциональных продуктов питания на основе пектин-сывороточных гелей. дисс. ...кан. техн. наук: 05.18.07 / Москва, 2020. – 150 с.