

МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ СПОЛУКАМИ

Підвищення чистоти дифузійного соку, одержаного з використанням полімерного біоцидного препарату комплексної дії – полігексаметиленгуанідину досягається за рахунок зменшення переходу в екстракт високомолекулярних сполук, в тому числі пектинових речовин, клітинного соку цукрових буряків. У статті представлено основні результати досліджень щодо встановлення механізму осадження пектинових речовин при використанні зазначеного реагенту.

Пріоритетним завданням бурякоцукрової галузі є підвищення виходу цукру з одиниці сировини. Однією з найважливіших стадій виробництва є екстрагування сахарози з бурякової стружки, від ефективності проведення якої залежить повнота вилучення сахарози та технологічна якість одержаного екстракту. Чистота дифузійного соку значною мірою залежить від вмісту нецукрів, в тому числі високомолекулярних сполук. Незважаючи на те, що більша частина таких нецукрів видалається у процесі очищення дифузійного соку вапном, перехід колоїдних та високомолекулярних сполук, особливо пектинових речовин, у дифузійний сік є основною причиною поганої фільтрації очищених соків, труднощів при кристалізації продуктів тощо [1]. Тому першочерговим завданням при вилученні сахарози з бурякової стружки є одержання соку високої чистоти за рахунок меншого переходу в екстракт високомолекулярних сполук, зокрема пектинових речовин.

Крім того, в процесі екстрагування сахарози із бурякової стружки створюються сприятливі умови для життєдіяльності мікроорганізмів, особливо термофільних бактерій та дріжджів. Розвиток мікроорганізмів у дифузійному апараті призводить до збільшення втрат сахарози від ферментативного розкладання, накопичення продуктів розкладу сахарози, які є мелясоутворювачами. Також більшість продуктів ферментативного розкладання сахарози є кислотами, які прискорюють корозію металевих обладнань [2]. Таким чином, необхідно приділяти увагу мікробіологічному контролю бурякоцукрового виробництва, постійно вживати заходів щодо підтримання належного санітарного стану та за потреби проводити дезінфекцію.

Отже, становить науковий та практичний інтерес вивчення впливу хімічних реагентів для оброблення живильної води та бурякової стружки на технологічні показники дифузійного соку,

в тому числі на вміст в ньому високомолекулярних сполук, зокрема пектинових речовин. Оскільки молекули пектинових речовин мають негативний заряд [3], то найбільшу ефективність слід очікувати від полікатионітів, зокрема полігуанідинів. До останніх належить полігексаметиленгуанідину гідрохлорид (ПГМГХ). Цей функціонально-активний полікатионіт має унікальні властивості, зокрема, добре розчиняється у воді, не має запаху та агресивності до різних матеріалів, не корозійний і до того ж виявляє як флокуляційні, так і антисептичні властивості [4]. Сполука відноситься до класу сильних поліоснов (у формі вільної основи нестійкий). Макромолекули ПГМГХ містять іоногенні групи $\text{>C=NH}_2^+\text{Cl}^-$, здатні обмінювати аніони. Особливістю цього поліелектроліту є те, що до складу мономерної ланки входять ще дві групи -NH- , здатні до протонування у воді, зумовлюють лужність і спроможні асоціювати з пектиновими речовинами. Наявність таких груп розширює можливості цього поліелектроліту зв'язувати пектинові речовини у водних розчинах через утворення полімер-полімерних зв'язків. Таким чином, ПГМГХ поєднує властивості двох класів катіонних полімерів: інтегральних – поліоснов з атомом азоту в основному ланцюзі та пendantsьких – поліоснов з атомами азоту у боковому ланцюзі, що значно розширює його можливості зв'язувати пектинові речовини у водних розчинах з метою вилучення останніх.

Передумовою для розробки ефективної технології екстрагування сахарози з бурякової стружки, яка б забезпечувала одержання екстракту високої чистоти за рахунок зменшення в ньому вмісту високомолекулярних сполук (ВМС), в тому числі пектинових речовин, є вивчення фізико-хімічних процесів у багатокомпонентному розчині, яким і є буряковий екстракт, та у модельному розчині пектинових речовин [5].

Дослідження проводили з використанням буряків різної технологічної якості, а саме – кондиційних буряків нетривалого зберігання та некондиційних тривалого зберігання. Технологічна якість кондиційних буряків відповідала чистоті клітинного соку 85,7 %; вмісту ВМС 4,1 % на 100 г сухих речовин (СР), а буряків після тривалого зберігання – чистоті клітинного соку – 83,4 %, вмісту ВМС 6,53 % на 100 СР.

До екстрагенту з pH_{20} 6,2 додавали ПГМГХ у кількості 0,001–0,01 % до маси буряків. За такого значення pH_{20} ПГМГХ здатний асоціювати з пектиновими речовинами, а функціональні групи його ланок не протонуються.

Результати досліджень, представлені на рис. 1, свідчать, що у процесі переробки кондиційних буряків у дифузійних соках, отриманих із застосуванням ПГМГХ для підготовки живильної води, вміст пектинових речовин зменшується на 10–22 % порівняно з контрольним дифузійним соком. При переробці буряків погіршеної технологічної якості у разі застосування ПГМГХ вміст пектинових речовин у дифузійних соках зменшується відповідно на 10–25 %.

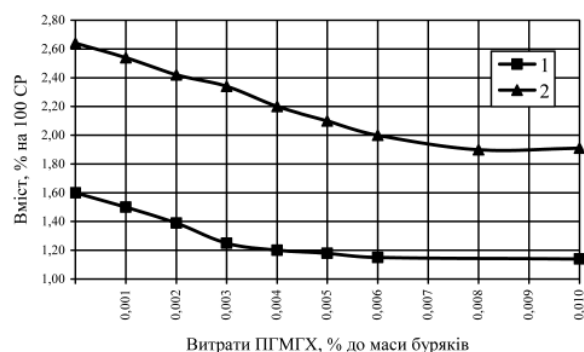


Рис. 1. Залежність вмісту пектинових речовин у дифузійному соку від витрат препарату ПГМГХ: 1 – у процесі переробки кондиційних буряків; 2 – некондиційних буряків тривалого зберігання

Таким чином, проведені дослідження показали, що застосування ПГМГХ у процесі екстрагування сахарози сприяє меншому переходу високомолекулярних сполук, в тому числі пектинових речовин, у дифузійний сік. Оптимальними витратами препарату, з точки зору зменшення переходу пектинових речовин у дифузійний сік, є витрати ПГМГХ 0,004–0,006 % до маси буряків.

Зменшення вмісту пектинових речовин у дифузійних соках пояснюється ефектом осадження, оскільки ПГМГХ нейтралізує негативний заряд пектинової макромолекули з утворенням нерозчинної сполуки. Для вивчення впливу ПГМГХ на пектинові речовини нами проведені дослідження на модельних розчинах пектинових речовин.

Для приготування модельних розчинів використовували пектин, одержаний в лабораторних умовах з бурякового жому. Живильну воду готували шляхом попереднього доведення розведеною сірчаною кислотою до значення pH_{20} 6,2 та додавання розчину ПГМГХ у кількості 0,002–0,008 % діючої речовини до маси води. Як контроль, використовували живильну воду, оброблену сірчаною кислотою до pH_{20} 6,2. Для приготування розчинів вносили 0,4 % пектину до маси води у пробірки та заливали попередньо підготовленою водою з температурою 72–75 °С. Одержані розчини термостатували при температурі 72 °С протягом 90 хв.

З метою визначення дії ПГМГХ на мікроструктуру пектинових речовин проведені мікроскопічні дослідження за допомогою універсального біологічного мікроскопу марки «МБІ-15».

На рис. 3, 4 представлені мікрофотографії кальцієвого осаду пектинових речовин, зв'язаних у комплекси з ПГМГХ.

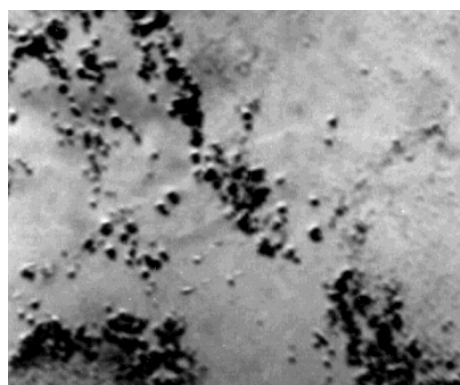


Рис. 2. Мікроструктура пектинових речовин (модельний розчин без використання ПГМГХ) при осадженні іоном кальцію. Збільшення у 290 разів

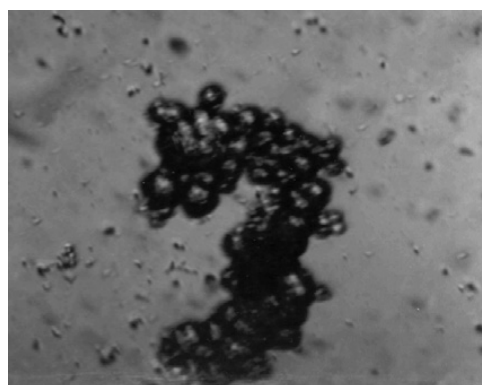


Рис. 3. Мікроструктура пектинових речовин (модельний розчин при використанні 0,002 % ПГМГХ) при осадженні іоном кальцію після термостатування при t 72 °С протягом 90 хв. Збільшення у 290 разів

При введенні ПГМГХ змінюється конформація молекули, яка призводить до агрегації пектинових макромолекул. В той же час, у контрольному розчині пектинових речовин (рис. 2) спос-

терігається утворення желеподібного осаду у розчині спирту. Крім того, процес агломерації кальцієвої солі пектину значно загальмований, що свідчить про деструкцію пектинових речовин. При застосуванні ПГМГХ у кількості 0,002–0,004 % утворюються структуровані агреговані сполуки пектинових речовин з ПГМГХ та іоном кальцію (рис. 3, 4).

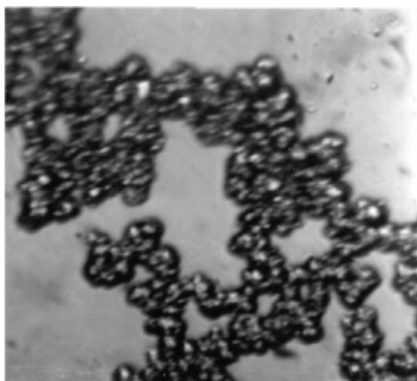


Рис. 4. Мікроструктура пектинових речовин (модельний розчин при використанні 0,004 % ПГМГХ) при осадженні іоном кальцію. Збільшення у 290 разів

Таким чином, при додаванні іона кальцію до розчину пектинових речовин, агрегованих з ПГМГХ, утворюються глобули з упорядкованою структурою, що сприяє утворенню осаду з більш крупними часточками. Сік, який містить крупні, щільні частинки осаду, утворює добре проникний фільтраційний шар та швидко відстоюється, що і спостерігається при обробці модельних розчинів пектинових речовин з додаванням препарату ПГМГХ у кількості 0,002–0,008 % до маси буряків.

Необхідно також зазначити, що при збільшенні витрат ПГМГХ від 0,004 % до 0,008 % не відбувається значних змін у структурі кальцієвого осаду пектинових речовин дифузійного соку. Тому недоцільним є збільшення витрат препарату понад 0,004 %.

Отже, використання препарату ПГМГХ в процесі екстрагування сахарози із бурякової стружки призводить до осадження високомолекулярних сполук всередині бурякової тканини та меншого їх переходу у дифузійний сік.

З метою підтвердження механізму взаємодії полімерної сполуки полігексаметиленгуанідину з полімерною молекулою бурякового пектину проводили дослідження методом ІЧ-спектроскопії.

Для цього попередньо готували зразки пектину для досліджень. До модельного розчину пектину з температурою 70 °С додавали розчин ПГМГХ у кількості 0,001 % до маси розчину. Після цього пектин осаджували 96 %-ним етиловим спиртом та висушували. Структуру одержані

ної сполуки пектину з ПГМГХ визначали із даних ІЧ-спектроскопії, які одержали на приладі UR-20 в інтервалі частот від 500 до 4000 cm^{-1} . Спектри знімали з таблеток КВг. Одержані ІЧ-спектрограми пектину+ПГМГХ та ПГМГХ наведені на рис. 5.

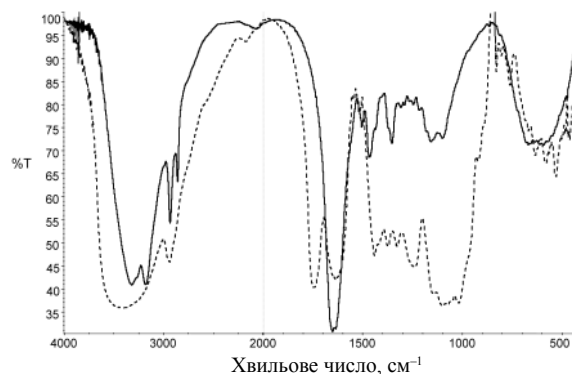


Рис. 5. ІЧ-спектрограма пектин+ПГМГХ, ПГМГХ

Зіставлення спектрів осаду ПГМГХ з пектином та самого полімеру ПГМГХ показує, що смуга 1653 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням групи C=N, присутня у спектрі пектин-ПГМГХ. Також змінюється смуга поглинання деформаційних коливань 1500 cm^{-1} спектра пектин-ПГМГХ порівняно з пектином, що свідчить про наявність групи $=\text{NH}_2^+$. Ця смуга коливань не змінюється порівняно зі спектром полімеру.

Таким чином, проведені дослідження підтверджують зв'язування пектину з макромолекулами ПГМГХ через групи $\text{C}=\text{NH}_2^+$ з утворенням недисоціуючої полімерної сполуки.

Для обґрунтування одержаних мікрофотографій (рис. 2–4) пектинових речовин, що відображають зміну мікроструктури пектину при введенні ПГМГХ та іона кальцію, проведено квантово-механічне моделювання за допомогою комп'ютерної програми Nureg. Метою моделювання було визначення характеру зміни конфорації молекули пектину при взаємодії з макромолекулою ПГМГХ.

Необхідно зазначити, що у водному розчині молекула ПГМГХ дисоціює з утворенням катіонного залишку після відщеплення іона хлору.

При введенні до системи, що складається з молекули пектину ($n = 48$, ступінь етерифікації – 50 %), двох молекул ПГМГХ ($n = 18$) спостерігається взаємодія макромолекул пектину та ПГМГХ, яка призводить до обмеження обертання ланок макромолекули пектину. Внаслідок дії ПГМГХ на макромолекули пектинових речовин відбувається зшивання останніх з утворенням розпушених макро клубків, що підтверджується відповідними мікрофотографіями (рис. 3, 4).

При введенні до системи, яка складається з молекули пектину ($n = 48$), молекули ПГМГХ

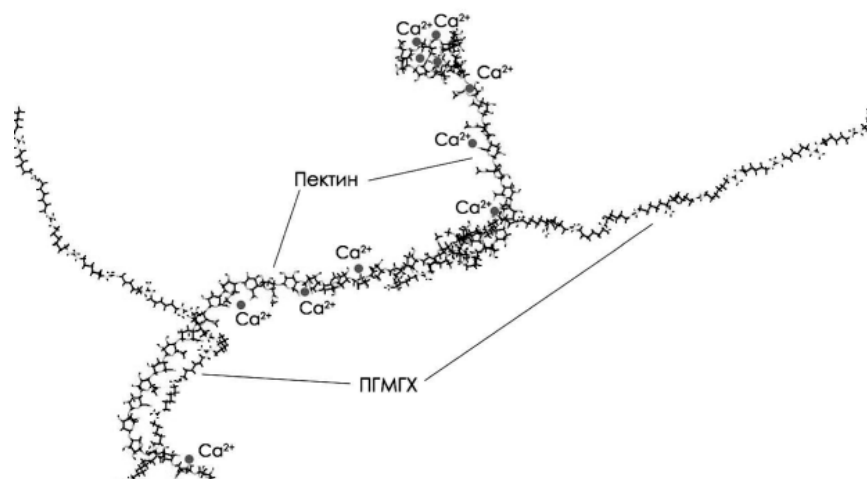


Рис. 6. Просторова будова комплексу пектин-ПГМГХ-кальцій

($n = 18$) та 12 катіонів Ca^{2+} відбувається утворення згорнутих у клубок ланцюгів пектину, що внаслідок взаємодії з іоном ПГМГХ та кальцію утворює структурований осад.

Квантово-механічне моделювання системи, що складається з молекули пектину ($n = 48$), двох молекул ПГМГХ ($n = 18$) та 20 іонів Ca^{2+} , показало (рис. 6), що іони кальцію через більшу рухливість витісняють катіонні залишки ПГМГХ, внаслідок чого в макромолекулі ПГМГХ залишаються вільні катіонні групи, які взаємодіють з різними макромолекулами пектинових речовин, утворюючи між ними «містки». При цьому зв'язок макромолекул пектинових речовин відбувається через макромолекулу ПГМГХ, утворюється об'ємний осад.

При введенні полімерних сполук, а саме ПГМГХ, до дисперсних систем одна макромолекула може адсорбуватися різними своїми частинами одночасно на декількох часточках дисперсної фази, утворюючи між ними «містки». Пере-

біг цього процесу призводить до порушення стійкості дисперсної системи без додавання коагулюючого електроліту. Така адсорбційна коагуляція (флокуляція) істотно відрізняється від коагуляції неорганічними електролітами.

При флокуляції немає безпосередньої взаємодії між поверхнями часточок дисперсної фази – їх зв'язок відбувається через макромолекули флокулянтів. Тому при флокуляції утворюються об'ємні, пухкі осад, що добре фільтруються та відстоюються.

Таким чином, результати проведених досліджень дають можливість науково обґрунтувати механізм взаємодії катіонного флокулянта ПГМГХ з пектиновими речовинами дифузійного соку під час екстрагування сахарози з бурякової стружки. Відповідно, застосування катіонного флокулянта ПГМГХ під час екстрагування сприяє зменшенню переходу високомолекулярних нецукрів, в тому числі пектинових речовин, у дифузійний сік.

1. Рева Л. П. Сучасні технологічні розробки по підвищенню ефективності очищення соків і зниженню втрат вапна / Л. П. Рева // Матеріали семінару «Шляхи підвищення ефективності бурякоцукрового виробництва». – К., 1999. – С. 68–69.
2. Сапронов А. Р. Технологія сахарного виробництва / А. Р. Сапронов. – М.: Колос, 1998. – 495 с.
3. Донченко Л. В. Виробництво пектина / Л. В. Донченко, Н. С. Карпович, Е. Г. Симхович. – Кишинев, 1993. – 184 с.
4. Гембицкий П. А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П. А. Гембицкий, И. И. Воинцева. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с.
5. Вплив хімічної обробки бурякової стружки на технологічну якість дифузійного соку / Н. А. Гусятинська, Т. М. Чорна, А. А. Ліпец, М. П. Купчик // Наукові праці НУХТ. – 2006. – № 18. – С. 38–40.

N. A. Gusyatska, V. V. Nizhnik, E. S. Bogdanov, T. M. Chorna

MECHANISM OF COOPERATION POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE IS WITH THE HIGH MOLECULAR CONNECTIONS

The increase of cleanness of diffusion juice, got with the application of polymeric biotsidic reagent of complex action, – polyhexamethylene guanidine, arrived at due to the decline of passing to the extract high molecular connections, including pectin matters, of cellular juice of sugar beets. In article the basic results of researches are represented in relation to finding out the mechanism of besieging of pectin matters at the use of the noted reagent.