

ГИДРОЛИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Д.Асильбекова, Р.Б.Джаксылыкова, К.Б.Аманбаева, Б.Б.Шаграева
ШИ МКТУ им. К.А.Ясави, КазУДН, ЮКГУ им. М.Ауезова, г.Шымкент

Казахстан считается одним из богатейших районов распространения естественных, промышленных солодковых зарослей [1]. А корень солодки – одно из древнейших лекарственных средств. В отходах его переработки присутствует значительное количество полисахаридов, в молекуле полисахарида каждый моносахарид присоединен гликозидной связью к следующему за ним моносахариду, и сам, в свою очередь, может нести один или несколько моносахаридных заместителей. Если такой заместитель в каждом случае один, молекула полисахарида представляет собой линейную цепь, в которой в необычном положении находятся только концевые моносахариды.

Установление строения полисахарида начинается с идентификации моносахаридов, входящих в его состав. Следующим этапом является определение числа и места привязки моносахаридных заместителей к каждому моносахариду. Наконец, необходимо охарактеризовать полимерные молекулы в целом с точки зрения регулярности их построения и определить молекулярный вес и макромолекулярную (вторичную) структуру полисахарида.

Разнообразные методы промышленной химической переработки растительных тканей с целью получения целлюлозы, моносахаридов, многоатомных спиртов, фенолов и т.д. основаны на современных представлениях о химическом составе клеточных стенок однолетних и многолетних растений, являющихся сырьем для этих производств.

Имеющиеся в современной специальной литературе сведения о различном составе растительного сырья, к сожалению, имеют ограниченное применение.

Содержание пентозанов в растительном сырье можно определить двумя способами. По одному из них растительное сырье подвергают кислотному гидролизу, при этом полисахариды гидролизуются до моносахаридов. Смесь сахаров разделяют при помощи хроматографии. По количеству в гидролизате пентоз определяют содержание пентозанов в исходной растительной ткани. По другому способу (метод Толленса) пентозаны гидролизуют разбавленной минеральной кислотой до пентоз, которые затем превращают в фурфурол. Образующийся фурфурол отгоняют и по его количеству в дистилляте рассчитывают содержание пентозанов в растительном материале.

Гидролиз полисахаридов – это процесс их взаимодействия с водой, при котором сложные молекулы полисахаридов распадаются с присоединением воды и образованием простых сахаров.

Гидролиз целлюлозы и других полисахаридов водой протекает очень медленно, поэтому для ускорения этого процесса применяются катализаторы – кислоты [2-4].

В настоящее время в Республике Казахстан производство моносахаридов организовано на базе гидролиза растительного сырья – хлопковой шелухи с использованием в качестве растворителя и катализатора серной кислоты. Использование при гидролизе растительного сырья минеральной кислоты, в частности серной, усложняет процесс гидролиза с помощью кальциевых оснований до требуемого остаточного содержания кислоты 0,05-0,10 %. Во-первых, при этом образуются значительные количества растворимых в воде красящих веществ и солей зольных элементов, которые резко отравляют катализаторы, а с другой стороны снижают селективность процессов гидролиза растительного сырья, что снижает выход целевого продукта.

При одинаковых условиях проведения гидролиза полисахаридов растительной ткани скорость процесса зависит от активности применяемой кислоты. Ниже приведены данные об относительной активности некоторых кислот.

Таблица 1 - Относительная активность минеральных кислот

Кислота	Активность
Хлороводородная	1
Серная	0,75
Азотная	0,25
Фосфорная	0,59
Муравьиная	0,34
Уксусная	0,29

Из таблицы 1 видно, что наиболее сильными гидролизующими свойствами обладает хлороводородная кислота, а наиболее слабой является уксусная кислота.

С целью нахождения оптимальных условий проведения гидролиза полисахаридов реакция изучалась в зависимости от природы и концентрации кислот.

Результаты по влиянию природы кислот на глубину гидролиза полисахаридов показали, что гидролиз полисахаридов в моносахариды с наибольшей степенью и скоростью протекает в присутствии хлороводородной и серной кислот. В присутствии азотной кислоты гидролиз растительного сырья происходит с наименьшей скоростью. По активности эти кислоты можно расположить в следующий ряд:



Практическое применение при гидролизе полисахаридов нашла серная кислота. Однако, необходимо отметить, что при проведении реакции в среде хлороводородной и серной кислот пробы меняют окраску с появлением сильного неприятного запаха, что свидетельствует об образовании побочных продуктов. В присутствии фосфорной кислоты процессы образования побочных продуктов идут значительно медленнее или вообще не идут.

По экономическим соображениям на практике в качестве катализатора процесса гидролиза растительного сырья следует использовать фосфорную кислоту, хотя она по своей активности в 2 раза слабее хлороводородной. Это объясняется тем, что растворы хлороводородной кислоты сильно корродируют аппаратуру и трубопроводы. Растворы фосфорной кислоты менее агрессивны, поэтому аппаратуру и коммуникации можно изготовить из недорогостоящих материалов.

Предложена методика проведения гидролиза отходов переработки растительного сырья - солодки с использованием катализатора процесса - фосфорной кислоты.

100 г мелкоизмельченной солодки помещали в колбу, заливали 400 мл 2%-ного раствора аммиака и выдерживали при периодическом перемешивании в течение суток. Обработанную массу переносили на фарфоровую воронку, тщательно промывали горячей водой и, поместив в колбу, снова обрабатывали разбавленным раствором аммиака, фильтровали и отжимали на фильтре.

Промытую массу заливали 0,5 %-ной фосфорной кислотой и нагревали на водяной бане в течение часа при температуре не выше 333К. Затем содержимое колбы переносили на фильтр и промывали водой.

Отфильтрованную массу переносили в колбу, заливали 1 л 4%-ной фосфорной кислоты и нагревали при периодическом перемешивании на водяной бане 5 часов при температуре реакционной смеси 358-361К. Затем гидролизат отфильтровывали, остаток отжимали на фильтре и промывали водой. Фильтрат нагревали для осветления с активированным углем при 323К в течение 40 мин. Уголь отфильтровывали, фильтрат доводили до нейтральной реакции с добавлением небольших порций карбоната бария. Отфильтрованный от осадка гидролизат упаривали наполовину и пропускали последовательно через колонны с катионитом (КУ-1) и анионитом (АИ-1). Обессоленный гидролизат концентрировали в вакууме при температуре не выше 328К до густого сиропа, который затвердевал при охлаждении. Полученный продукт растворяли в минимальном количестве горячего спирта. При охлаждении выпадают кристаллы с $t_{пл}$ 417-418К.

Выход моносахаридов при периодическом, полунепрерывном и непрерывном процессах гидролиза определяется гидролизующей способностью и концентрацией кислоты и продолжительностью пребывания моносахаридов в гидролиз-аппарате.

Чем выше концентрация фосфорной кислоты в гидролиз-аппарате, тем быстрее идет процесс гидролиза. С увеличением концентрации фосфорной кислоты повышается скорость гидролиза растительного сырья.

Однако следует иметь в виду, что применяемая для гидролиза растительного сырья фосфорная кислота используется однократно и в дальнейшем не регенерируется.

Поэтому для получения дешевого сахара необходимо снизить расход кислоты при варке и осуществлять процесс с использованием кислоты с концентрацией 0,5-1%.

Литература

- 1 Артижевская Э.В., Земцов Р.Н., Даргаева Т.Д. и др. Тибетская медицина: история, методологическое изучение и перспективы использования. – Улан-Удэ, 1989. – С. 225-231.
- 2 Керимбаева К.З., Кедельбаев Б.Ш. и др. Использование полисахаридов растительного сырья // Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ «Хабаршысы». – 1998.-№ 4. – С. 29-31.
- 3 Кедельбаев Б.Ш., Тажиметова А.Д. и др. Полиолы из отходов химфармпроизводств // Поиск.-1998.- № 2. – С.5-8.
- 4 Смирнов В.А. Производство глюкозы // Труды ЛТИПП.- 1976.- Вып. 12.-С.213.

Қорытынды

Көпәтомды спирттерді синтездеу үшін қызылмия өсімдік шикізатының полисахаридтер гидролизіне органикалық және бейорганикалық қышқылдардың табиғатының әсер етуі зерттелді. Өсімдік қабыршақтарында полисахарид гидролизін бірдей жағдайда жүргізген кезде процесс жылдамдығы қолданылған қышқылдардың белсенділігіне байланысты болады. Хлорсутекті қышқыл ең күшті, ал азот қышқылы ең әлсіз гидрлеуші қасиетіне ие болады.

Тәжірибеде өсімдік шикізатын гидролиздеу процесіне катализатор есебінде фосфор қышқылын қолданады, өйткені фосфор қышқылы ерітіндісінің агрессивтілігі төмен, сол себептен аппаратураларды арзан бағалы металдардан дайындауға болады.

Summary

Study lean influence organically and nod organical nature on hydrolyze polly sugar from anaesthetic vegetable raw for syutethis spirits in many volumes. On many conditions hydrolys poly sugar from vegetable materials, the velocity process dependent from putinto activity acid. Most of all hydrolys quality possesion of chlorine – hydrogenous acid, put into least of be nytrogenimous acid. In practice instead of catalyst for hydroles process vegetable raw expedient put into phos photeus acid, because solutions phosphoteus acid leastof of aggression, therefore apparatus one can produce not of dear materials.