

УДК 663.52:658.567.1

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ ЗЕРНОВОЙ БАРДЫ И ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕЕ ПЕКТИНОВ

¹Н.Ш. Кайшева, ²А.Ш. Кайшев

¹Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ
Минздрава России, г. Пятигорск

²Межрегиональное управление Росалкогольрегулирования по СКФО, г. Ессентуки

SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF THE DISTILLERS GRAINS AND THE PECTINS ISOLATED FROM THEM

¹N.S. Kaisheva, ²A.S. Kaishev

¹Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – branch of Volgograd State Medical
University of the Ministry of Health of Russia, Pyatigorsk

²Interregional department of Russian Alcohol Control in the Northern Caucasus Federal District
E-mail: caisheva2010@yandex.ru

Послеспиртовая зерновая барда является огромным вторичным сырьевым ресурсом, перспективным для различных отраслей, в том числе для фармацевтического использования ввиду богатого содержания биологически активных соединений. Целью работы явилась оценка возможности фармацевтического использования послеспиртовой зерновой барды в качестве вспомогательного средства путем изучения поверхностно-активных свойств барды и выделенных из нее пектинов. Методом наибольшего давления пузырьков воздуха с применением прибора Ребиндера установлены поверхностно-активные свойства жидкой фазы послеспиртовой пшеничной барды, содержащей 6,67 моль/м³ пектинов, и пектинов, выделенных из твердой фазы той же барды: поверхностная активность 11,67 и 7,54, предельный поверхностный избыток $1,28 \times 10^{-5}$ и $6,25 \times 10^{-5}$ моль/м², критическая концентрация мицеллообразования 1,32 моль/м³ и 1,48 моль/м³ соответственно. Поверхностно-активные характеристики барды и выделенных пектинов сопоставимы с известными природными полисахаридами (альгинатом натрия, полигалактуроновой кислотой, свекловичным пектином), используемыми как вспомогательные средства в технологии лекар-

Distillers grains are a huge secondary raw material resource, prospective for different fields, including pharmaceutical use, because of a rich content of biologically active compounds. The purpose of this paper was to estimate possibilities of the pharmaceutical use of distillers grains as the additive agent by means of surface-active properties of distillers grains study as well as pectins, isolated from them. We have established the surface-active properties of the liquid phase of the distillers wheat grains by means of higher pressure of air bubbles with the use of Rehbinder's apparatus. It contained 6.67 mol/m³ pectins, and pectins isolated from a solid phase of the same distillers grains: surface activity 11.67 and 7.54, saturated surface excess amounted to 1.28×10^{-5} and 6.25×10^{-5} mol/m², critical concentration of micelle formation amounted to 1.32 mol/m³ and 1.48 mol/m³ respectively. Surface-active characteristics of distillers grains and isolated pectins are comparable with well-known natural polysaccharides (sodium alginate, polygalacturonic acid, beet bin pectin), which are used as additive agents in technology of medicinal plants. We have determined the sizes of pectins molecules from distillers grains in the unsaturated adsorption layers, which differed from the well-known

ственных препаратов. Определены размеры молекул пектинов из барды в насыщенном адсорбционном слое, отличающиеся от известных полисахаридов меньшей площадью (2,658 Å²), радиусом (0,920 Å), диаметром поперечного сечения (1,840 Å) и объемом (2727 Å³) при большей массе на единицу поверхности ($1,031 \times 10^{-4}$ кг) и длине (1026 Å). Полученные данные по размерам молекул пектинов являются благоприятным фактором, способствующим проявлению ими высокой биологической доступности.

Ключевые слова: послеспиртовая зерновая барда, пектины, поверхностно-активные свойства, поверхностное натяжение, поверхностная активность, поверхностный избыток, критическая концентрация мицеллообразования, адсорбционный слой.

Наиболее крупным промышленным отходом является послеспиртовая зерновая барда, объем которой в России составляет около 10 млн. м³ в год [1, 11]; в среднем на 1 м³ производимого спирта приходится 13 м³ барды [9, 10]. Доля барды среди различных отходов спиртового производства (концентрат головных примесей этилового спирта, газы брожения, лютерная вода, сивушное масло) достигает 85% [9, 10]. Перспективность фармацевтического использования барды в качестве вторичного сырьевого ресурса обоснована ее практической нетоксичностью [4] и высокой концентрацией разнообразных биологически активных соединений (БАС) [3]: белков и аминокислот, восстанавливающих сахаров, пектинов, жирного масла, флавоноидов, витаминов, биогенных элементов.

К важнейшим адсорбционными характеристикам веществ, определяющим область их фармацевтического применения, относится поверхностная активность, неразрывно связанная с вопросами повышения терапевтической эффективности лекарственных средств, их рациональной технологии, стабилизации, хранения. Из многообразия содержащихся в барде БАС, на наш взгляд, подобную активность в большей степени проявляют пектины, что, безусловно, требует подтверждения. Предпосылкой к этому

polysaccharides by lesser square (2.658 Å²), radius (0.920 Å), diameter of cross-section (1.840 Å) and the volume (2727 Å³) at the bigger mass per surface unit (1.031×10^{-4} кг) and a length (1026 Å). The data obtained by the sizes of pectin molecules are the favorable factor, which conduced their high biological availability.

Keywords: distillers grains, pectins, surface-active properties, superficial tension, superficial activity, superficial excess, critical concentration, micelle formations, adsorption layer.

Distillers grains are the largest industrial wastes, which have a volume about 10 mln m³ a year [1, 11]; in average there are 13 m³ of distillers grains per 1 m³ of the alcohol produced [9, 10]. The share of distillers grains among the different wastes of alcohol production (concentrate of head admixtures of ethanol, fermentation gas, residue water, fusel-oil) reaches 85% [9, 10]. Perspective of the pharmaceutical use of distillers grains as a secondary raw material resource is conditioned by its practical non-toxicity [4] and high concentration of different biologically active compounds (BAS) [3]: proteins and amino acids, reducing sugars, pectins, fatty oil, flavonoids, vitamins, biogenic elements.

The most important adsorption characteristics of the substances, which determine the field of their pharmaceutical application include superficial activity, closely connected with the problems of therapeutic activity augmentation of drugs, their rational technology, stabilization, preservation. From the variety of BAS contained in the distillers grains we marked pectins, which show the highest activity, but this fact requires validation. Many-sided study of pectins as adsorbents can be a prerequisite for this [7]. In this connection the study of superficial activity of pectins, isolated from the other components of distillers grains becomes reasonable.

The purpose of this work was to estimate the

служит разносторонняя изученность пектинов как адсорбентов [7], в связи с чем представляется целесообразным исследование поверхностной активности пектинов, изолированных от других компонентов барды.

Целью работы явилась оценка возможности фармацевтического использования послеспиртовой зерновой барды в качестве вспомогательного средства путем изучения поверхностно-активных свойств барды и выделенных из нее пектинов с определением размеров их молекул в насыщенном адсорбционном слое.

Объектом исследования служила жидкая фаза послеспиртовой пшеничной барды (составляющая около 90% барды) производства спиртовых предприятий «Казачье» и «Суворовский» Ставропольского края, использующих в спиртовых технологиях гидроферментативную обработку зерна [9, 10]. Кроме того, изучена фракция пектинов, выделенных из твердой фазы послеспиртовой пшеничной барды путем их экстракции раствором оксалата аммония, концентрирования и последующей обработки экстракта спиртом этиловым, очистки целевого продукта переосаждением из водных растворов различными растворителями [8]. Выделенные пектины имеют следующие физико-химические характеристики [4]: рН 0,5% водного раствора 4,25, средняя молярная масса – 1650×10^{-3} кг/моль, степень полимеризации – 10, связывающая способность – 282,29 мг ионов свинца (II) на 1 г пектина. Исследование поверхностной активности барды проведено в пересчете на концентрацию пектинов ($6,67 \text{ моль/м}^3$ или 1,1% [3]).

Изучение поверхностно-активных свойств объектов исследования проведено методом наибольшего давления пузырьков воздуха с применением прибора Ребиндера [2]. Для исследования использованы: серии растворов жидкой фазы барды, содержащих $0,06 \div 6,67 \text{ моль/м}^3$ пектинов, и растворов пектинов, выделенных из твердой фазы барды, с концентрацией $0,5 \div 6,1 \text{ моль/м}^3$ (растворителем служила вода).

Измерение перепадов давления для растворителя (p_1 , мм) и растворов (p_2 , мм) при температуре (Т) 293 К, с учетом поверхностного натяжения растворителя (σ_1 , Н/м), позволило рассчитать по уравнению (1) [2] поверхностное натяжение растворов (σ_2 , Н/м):

possibilities of pharmaceutical use of distillers grains as an additive agent by means of study of surface-active properties of distillers grains and pectins isolated from it with determination of their molecules sizes in unsaturated adsorption layer.

A liquid phase of distillers wheat grains (which amounts to 90% of distillers grains) produced by Kazachye and Suvorovskiy enterprises from Stavropol Krai which use hydro fermentative grain processing was the object of this study [9, 10]. Apart from that we have studied the fraction of pectins, isolated from the solid phase of distillers wheat grains by means of their extraction with the solution of ammonium oxalate, concentration, and further processing of an extract with an ethanol, purification of the targeted product, by reprecipitation from water solutions with different solvents [8]. The isolated pectins have the following physical and chemical characteristics [4]: pH 0.5% of water solution 4.25, average molar weight – 1650×10^{-3} kg/mol, polymerization degree – 10, binding capability amounts to 282.29 mg of lead ions (II) per 1 g of pectin. The study for surface activity of distillers grains was conducted in terms of pectins concentration (6.67 mol/m^3 or 1.1% [3]).

The research for surface-active properties of the study object was carried out by using the method of the highest pressure of air bubble with the use of Rehbinder's apparatus [2]. We used the following materials for the study: series of solutions of the liquid phase of distillers grains which contain $0.06 \div 6.67 \text{ mol/m}^3$ of pectins, and pectin solutions, isolated from a solid phase of distillers grains, with concentration $0.5 \div 6.1 \text{ mol/m}^3$ (with water as a solvent).

The measurement of the pressure difference for the solvent (s_1 , mm) and solutions (s_2 , mm) at temperature (Т) 293 К, with the account of superficial tension of solvent (σ_1 , N/m), allowed calculation of superficial tension of solvents (σ_2 , N/m) by using the following equation:

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \times p_2}{p_1} \quad (1)$$

Мерой поверхностной активности (g, Н•моль/м⁴) является первая производная σ по концентрации растворенного вещества (C, моль/м³) [2] (уравнение 2):

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} \quad (2)$$

В этой связи, величину g при постоянной T (293 K) определяли с использованием изо-термы поверхностного натяжения водных растворов: « $\sigma = f(C)$ », как тангенс угла наклона касательной к полученной кривой.

По найденному значению g с применением известного уравнения Гиббса [2] вычислен поверхностный избыток (Γ , моль/м²) исследуемых растворов (уравнение 3):

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma \times C}{\Delta C \times R \times T} \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль×K).

Графическая зависимость между обратными величинами Γ и C, согласно изотерме адсорбции Лэнгмюра [2], является уравнением прямой, проходящей параллельно оси абсцисс и отсекающей на оси ординат отрезок, численно равный предельному поверхностному избытку (Γ_∞ , моль/м²).

Далее в графической системе зависимости «lg $\sigma = f(\lg C)$ » [2] по точке изгиба полученной кривой, соответствующей оси абсцисс, найдена величина, антилогарифм которой представляет собой критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, проведены расчеты размеров молекул пектинов в насыщенном адсорбционном слое [2]:

– площадь поперечного сечения молекулы пектина (S, м²) в насыщенном адсорбционном слое рассчитана как величина, обратная числу молекул, занимающих единицу площади (уравнение 4):

$$S = \frac{1}{(\Gamma_\infty \times N_A)} \quad (4)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \times p_2}{p_1} \quad (1)$$

The first derivative σ is a measure of surface activity (g, Н•mol/m⁴) by the concentration of solved substance (C, mol/m³) [2] (equation 2):

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} \quad (2)$$

In this connection, g value was determined with the use of isotherm of superficial tension of water solvents at constant T (293 K): « $\sigma = f(C)$ », as a tangent of angle of descent to the obtained curve.

We have calculated a superficial excess (Γ , mol/m²) of the solvents under study by the found value of g with the use of Gibbs's equation [2] (equation 3):

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma \times C}{\Delta C \times R \times T} \quad (3)$$

where R is a universal gas constant which is equal to 8.314 J/(mol×K).

Graphic dependence between the reciprocal quantities Γ and C, according to the isotherm of adsorption of Langmuir [2], is an equation of a line which is parallel to the abscissa and intercepts a section on an ordinate axis, which is equal to the maximum superficial excess (Γ_∞ , mol/m²).

Then, we found a value, antilogarithm of which is a critical concentration of micelle formation, in the graphic scheme of dependence «lg $\sigma = f(\lg C)$ » [2] by the hinge point of the curve obtained, which corresponds to the abscissa axis.

Using the Langmuir's view about the structure of superficial layer we have carried out the calculations of pectin molecules sizes in the saturated adsorption layer [2]:

– cross section square of the pectin molecule (S, m²) in the saturated adsorption layer was calculated as the quantities, reciprocal to the number of molecules which occupy the square unit (equation 4):

$$S = \frac{1}{(\Gamma_\infty \times N_A)} \quad (4)$$

где: NA – постоянная Авогадро ($6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹);

– масса пектина (m, кг), приходящаяся на единицу поверхности (м²) насыщенного адсорбционного слоя (уравнение 5):

$$m = \Gamma_{\infty} \times M \quad (5)$$

где: M – средняя молярная масса пектина, кг/моль;

– длина молекулы пектина (l, м) в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя (уравнение 6):

$$l = m / \rho = \Gamma_{\infty} \times M / \rho \quad (6)$$

где: ρ – плотность пектина, кг/м³;

– объем (V, м³), занимаемый молекулой пектина в адсорбционном слое (уравнение 7):

$$V = S \times l \quad (7)$$

– радиус (r, м) и диаметр (d, м) поперечного сечения молекулы пектина определены по формуле расчета площади круга (уравнение 8):

$$S = \pi r^2 \quad (8)$$

Экспериментально найденные и рассчитанные показатели поверхностно-активных свойств жидкой фазы и пектинов, выделенных из твердой фазы барды, приведены в таблице 1.

where NA – is an Avogadro constant ($6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹);

– pectin mass (m, kg), per the surface unit (m²) unsaturated adsorption layer (equation 5):

$$m = \Gamma_{\infty} \times M \quad (5)$$

where M is an average molar mass of pectin, kg/mol;

– pectin molecule length (l, m) in a saturated adsorption layer, equal to the thickness of this layer (equation 6):

$$l = m / \rho = \Gamma_{\infty} \times M / \rho \quad (6)$$

where: ρ pectin density, kg/m³;

– volume (V, м³), occupied by the pectin molecule in an adsorption layer (equation 7):

$$V = S \times l \quad (7)$$

– radius (r, m) and diameter (d, m) of a cross section of the pectin molecule were determined by using the calculation formula of area of circle calculation (equation 8):

$$S = \pi r^2 \quad (8)$$

The measured and calculated indices of surface-active substances of the liquid phase of pectins isolated from the solid phase of distillers grains are shown in the table 1.

Таблица 1 – Показатели поверхностно-активных свойств жидкой фазы и пектинов, выделенных из твердой фазы барды

Table 1 – The indices of surface-active properties of the liquid phase and pectins, isolated from a solid phase

C , моль/м ³ / mol/m ³	P , мм	σ , Н/м	Γ , моль/м ² / mol/m ²	lg C , моль/м ³ / mol/m ³
1	2	3	4	5
<i>Вода / Water</i>				
-	42	$72.75 \cdot 10^{-3}$	-	-
<i>Жидкая фаза барды (по C пектинов) / Liquid phase of distillers grains (by C pectins)</i>				
6.67	34	$58.89 \cdot 10^{-3}$	$11.36 \cdot 10^{-6}$	0.82
3.33	34	$58.89 \cdot 10^{-3}$	$11.62 \cdot 10^{-6}$	0.52
1.70	34	$58.89 \cdot 10^{-3}$	$11.38 \cdot 10^{-6}$	0.23
0.85	36	$62.36 \cdot 10^{-3}$	$8.43 \cdot 10^{-6}$	-0.07
0.42	38	$65.82 \cdot 10^{-3}$	$6.64 \cdot 10^{-6}$	-0.38
0.24	39	$67.55 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-6}$	-0.62
0.12	40	$69.29 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-6}$	-0.92
0.06	42	$72.75 \cdot 10^{-3}$	-	-1.22
<i>Пектины / Pectins</i>				
6.1	30	$51.96 \cdot 10^{-3}$	$32.54 \cdot 10^{-6}$	0.785
4.5	33	$57.16 \cdot 10^{-3}$	$19.20 \cdot 10^{-6}$	0.653

Продолжение Таблицы 1
Continuation of Table 1

1.	2.	3.	4.	5.
3.0	34	$58.89 \cdot 10^{-3}$	$24.38 \cdot 10^{-6}$	0.477
2.3	35	$60.63 \cdot 10^{-3}$	$14.30 \cdot 10^{-6}$	0.362
1.5	36	$62.36 \cdot 10^{-3}$	$21.33 \cdot 10^{-6}$	0.176
1.2	37	$64.09 \cdot 10^{-3}$	$10.67 \cdot 10^{-6}$	0.079
0.8	38	$65.82 \cdot 10^{-3}$	$7.59 \cdot 10^{-6}$	-0.097
0.5	39	$67.55 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-6}$	-0.301

В соответствии с изотермой поверхностного натяжения (рис. 1), поверхностная активность жидкой фазы барды составила 11,67. В сравнении с другими полисахаридами (альгинатом натрия, полигалактуроновой кислотой), молекулы которых целиком уходят на поверхность [6], активность барды менее выражена: мономолекулярный слой на поверхности воды формируется при высоких концентрациях. Следует учесть, что барда, представляя собой многокомпонентную систему, помимо уменьшения поверхности, может понизить поверхностную энергию Гиббса перераспределением растворенного вещества между объемом фазы и поверхностным (пограничным) слоем.

In accordance with the isotherm of superficial tension (fig.1) surface activity of the liquid phase of distillers grains amounted to 11.67. In comparison with other polysaccharides (sodium alginate, polygalacturonic acid), all molecules of which fully crop up to the surface [6], distillers grains activity is less significant: monomolecular layer on the water surface forms at high concentrations. It is worth noting, that distillers grains being a multicomponent system can lower the surface energy of Gibbs by the distribution of the dissolved matter between the phase volume and superficial (border layer).

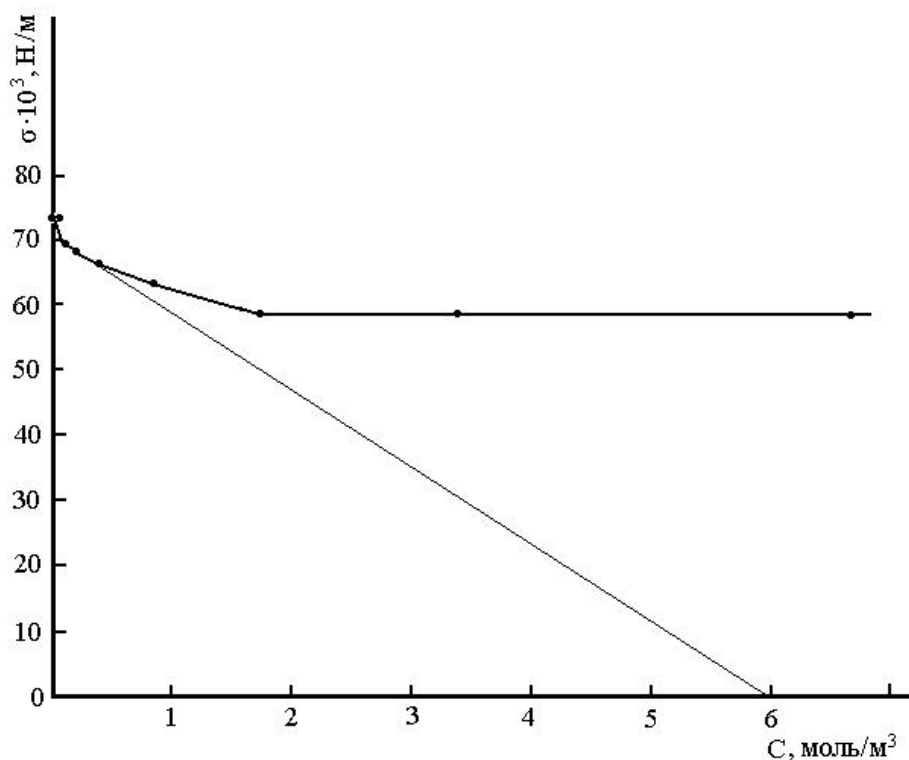


Рисунок 1 – Изотерма поверхностного натяжения водных растворов жидкой фазы барды

Figure 1 – Isotherm of the superficial tension of water solutions of the distillers grains liquid phase

Величина поверхностной активности пектинов, выделенных из барды, определенная графическим методом по изотерме поверхностного натяжения (рис. 2), составила 7,54, что в 2,5-8 раз превосходит подобную активность свежковичного пектина, но в 1,5-3 раза ниже активности альгината натрия и полигалактуроновой кислоты [7]. Согласно изотерме, молекулы исследуемых пектинов целиком уходят на поверхность.

The quantity of surface activity of pectins, isolated from distillers grains, determined with the use of graphic method by the isotherm of superficial tension (fig. 2), amounted to 7.52, which is 2.5-8 times higher the similar activity of beet bin pectin, but 1.5-3 times lower the activity of sodium alginate and polygalacturonic acid [7]. According to isotherm, molecules of the pectins under study fully crop up to the surface.

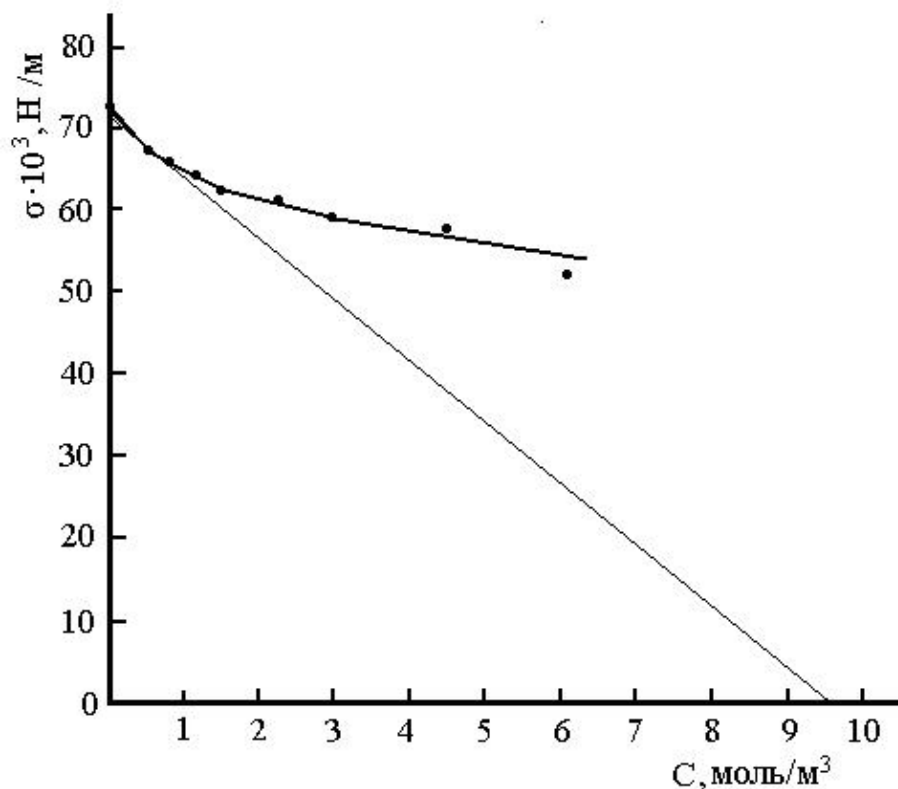


Рисунок 2 – Изотерма поверхностного натяжения водных растворов пектинов, выделенных из твердой фазы барды

Figure 2 – Isotherm of superficial tension of water solution of pectins, isolated from distillers grains solid phase

Изотерма адсорбции барды (рис. 3) свидетельствует о том, что отрезок ординаты от начала осей до пересечения с прямой численно равен $1/\Gamma_{\infty} = 7,8 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$, т.е. величина Γ_{∞} жидкой фазы барды составляет $1,28 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{м}^2$, что сопоставимо с известными полиуронидами: альгинатом натрия ($1,67 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{м}^2$) и полигалактуроновой кислотой ($1,11 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{м}^2$) [12]. Таким образом, с увеличением концентрации пектинов в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной

Isotherm of distillers grains adsorption (fig. 3) gives evidence about the fact that ordinate section from the beginning of axes to the crossing with a line is equal to $1/G_{\infty} = 7.8 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$, i.e. the G_{∞} quantity of liquid phase of distillers grains amounts to $1.28 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{м}^2$, which is comparable to the known polyuronides: sodium alginate ($1.67 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{м}^2$) and polygalacturonic acid ($1.11 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{м}^2$) [12]. Thus, together with pectins concentration intensification in solution the number of molecules which are located at the superficial layer is increased. This leads to the formation of

поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, в котором молекулы пектинов предельно ориентированы.

unsaturated monomolecular adsorption layer at the border surface, where the pectins molecules are oriented to the max.

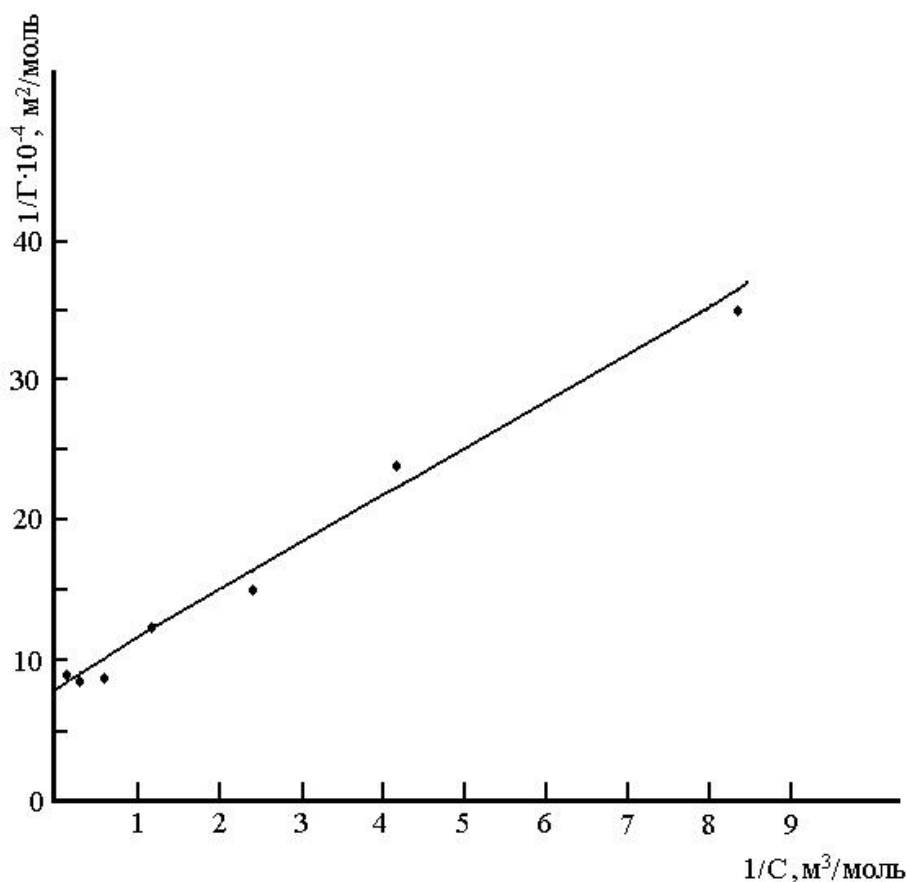


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции жидкой фазы барды
Figure 3 – Adsorption isotherm of the liquid phase of distillers grains

Изотерма адсорбции пектинов (рис. 4) свидетельствует о значении $1/\Gamma_{\infty} = 1,6 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{моль}$, т.е. величина Γ_{∞} пектинов барды составляет $6,25 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{м}^2$, что в 4 раза выше аналогичного показателя для альгината натрия, в $7,5^{44}$ раза – свекловичного пектина, в 5,6 раз – полигалактурановой кислоты [7]. С ростом концентрации пектинов в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, увеличивается, в результате чего на граничной поверхности образуется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой, в котором молекулы пектинов предельно ориентированы.

При переходе истинный раствор \leftrightarrow коллоидный раствор изменяется размер и число кинетически активных частиц (ионов, молекул, мицелл), поэтому на графике зависимости « $\sigma = f(C)$ » (рис. 5) наблюдается точка излома ($\lg C = 0,12$), отвечающая ККМ пектинов в жидкой фазе барды – $1,32 \text{ моль}/\text{м}^3$ (или 0,22%).

Pectins adsorption isotherms (fig. 4) gives evidence about the quantity $1/G_{\infty} = 1,6 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$, i.e. quantity G_{∞} of pectins amounts to $6.25 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2$, which is 4 times higher the similar index for sodium alginate, 7.5^{44} times higher than beet bin pectin, 5.6 times higher than polygalacturonic acid [7]. The number of molecules, which are located in the superficial layer, increases together with pectins concentration growth in the solution. As the result, there was saturated monomolecular adsorption layer forming, where pectin molecules were oriented to the max.

After the original solution colloid \leftrightarrow solution pass, the size and number of kinetically active particles (ions, molecules, micelles) changed, therefore there is a salient point ($\lg C = 0.12$) in the dependency graph “ $\sigma = f(C)$ ” (fig. 5), which points out CCM of pectins in a liquid phase of distillers grains – $1.32 \text{ mol}/\text{m}^3$ (or 0.22%).

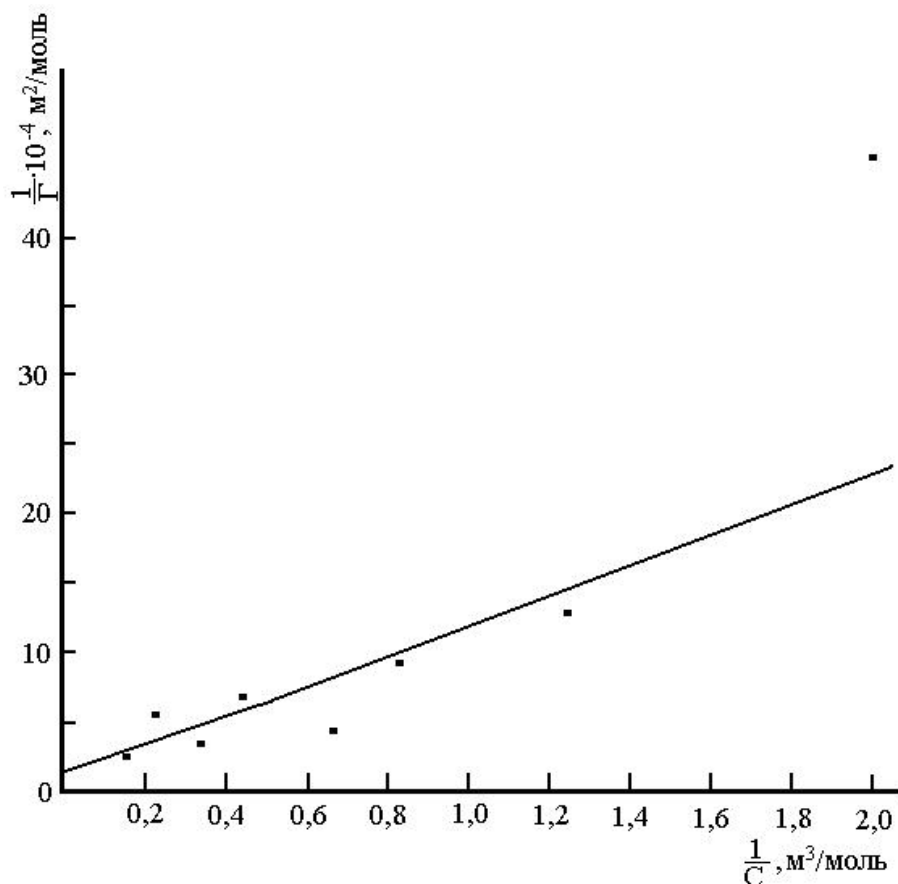


Рисунок 4 – Изотерма адсорбции пектинов, выделенных из твердой фазы барды
Figure 4 – Isotherm of adsorption of pectins, isolated from the solid phase of distillers grains

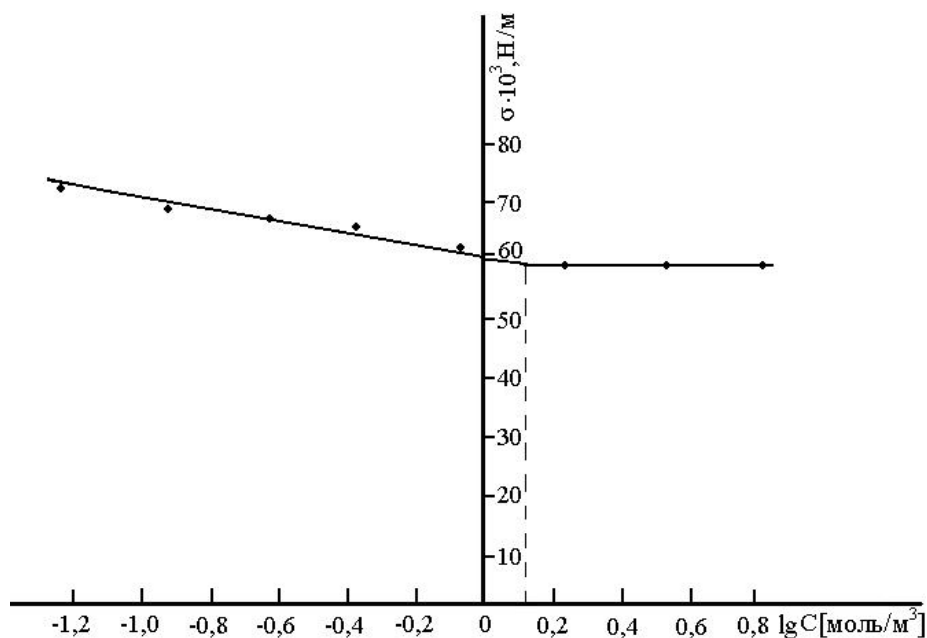


Рисунок 5 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации пектинов в жидкой фазе барды

Figure 5 – Dependency of the superficial tension on the pectins concentration in a liquid phase of distillers grains

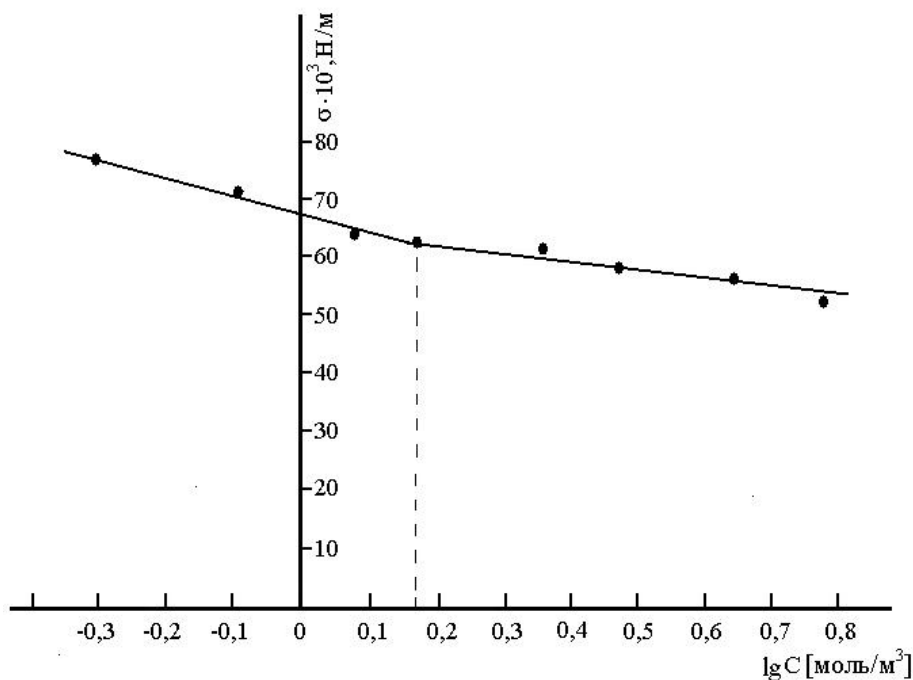


Рисунок 6 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации пектинов
Figure 6 – Dependency of the superficial tension on the pectins concentration

При смещении равновесия в системе «истинный раствор ↔ коллоидный раствор» в сторону образования коллоидного раствора размер и число кинетически активных частиц изменяется, о чем на графике зависимости « $\sigma = f(C)$ » (рис. 6) свидетельствует точка излома ($\lg C = 0,17$), отвечающая ККМ пектинов – 1,48 моль/м³ (или 0,24%).

Проведенные расчеты размеров молекул пектинов в насыщенном адсорбционном слое позволили получить следующие данные:

$$- S = 1 / (6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} \times 6,25 \times 10^{-5} \text{ моль/м}^2) = 2,658 \times 10^{-20} \text{ м}^2 (2,658 \text{ \AA}^2)$$

$$- m = 6,25 \times 10^{-5} \text{ моль/м}^2 \times 1650 \times 10^{-3} \text{ кг/моль} = 1,031 \times 10^{-4} \text{ кг}$$

$$- l = (6,25 \times 10^{-5} \text{ моль/м}^2 \times 1650 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}) / 1,005 \times 10^3 \text{ кг/м}^3 = 1,026 \times 10^{-7} \text{ м} (1026 \text{ \AA})$$

$$- V = 1,026 \times 10^{-7} \text{ м} \times 2,658 \times 10^{-20} \text{ м}^2 = 2,727 \times 10^{-27} \text{ м}^3 (2727 \text{ \AA}^3)$$

$$- r = \sqrt{(2,658 \times 10^{-20} \text{ м}^2 / 3,14)} = 9,20 \times 10^{-11} \text{ м} (0,920 \text{ \AA});$$

$$- d = 2 r = 1,84 \times 10^{-10} \text{ м} (1,840 \text{ \AA}).$$

Сравнение пектина из барды с другими природными полисахаридами [7], используемыми в технологии лекарственных препаратов (табл. 2), показало, что молекула пектина из барды в насыщенном адсорбци-

After the balance shift in the system “original solution ↔ colloid solution” to the formation of colloid solution the size and number of kinetically active particles changes, which is shown with a salient point ($\lg C = 0,17$) in the dependency graph “ $\sigma = f(C)$ ” (fig. 6), which points out CCM of pectins 1.48 mol/m³ (or 0.24%).

The calculation of pectin molecules in the saturated adsorption layer allowed obtaining the following data:

$$- S = 1 / (6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2) = 2,658 \times 10^{-20} \text{ m}^2 (2,658 \text{ \AA}^2)$$

$$- m = 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \times 1650 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} = 1,031 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

$$- l = (6,25 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \times 1650 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) / 1,005 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 1,026 \times 10^{-7} \text{ m} (1026 \text{ \AA}).$$

$$- V = 1,026 \times 10^{-7} \text{ m} \times 2,658 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 2,727 \times 10^{-27} \text{ m}^3 (2727 \text{ \AA}^3)$$

$$- r = \sqrt{(2,658 \times 10^{-20} \text{ m}^2 / 3,14)} = 9,20 \times 10^{-11} \text{ m} (0,920 \text{ \AA});$$

$$- d = 2 r = 1,84 \times 10^{-10} \text{ m} (1,840 \text{ \AA}).$$

The comparison of pectin from distillers grains with other natural polysaccharides [7], which are used for drugs production (table 2), has shown that pectin molecule from distillers grain in saturated adsorption layer has less val-

онном слое имеет меньшие значения площади, объема, радиуса, диаметра поперечного сечения, но наибольшие значения массы, приходящейся на единицу поверхности, и длины. Учитывая диаметр пор биологических мембран $(3,5\div 4)\times 10^{-10}$ м [7], через них могут проходить из всех сравниваемых полиуронидов молекулы пектина из барды и альгината натрия, что в определенной мере благоприятствует биологической доступности исследуемого пектина.

ue of square, volume, radius, diameter of cross section, but more value of mass on a unit of surface and length. Considering the diameter of biological membrane pores $(3.5\div 4)\times 10^{-10}$ m [7], from all the compared polyuronides only molecules of pectin from distillers grains and molecules of sodium alginate can pass through them. This in some way favors the biological availability of pectin under study.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика полисахаридов по размерам молекул в насыщенном адсорбционном слое
Table 2 – Comparative characteristics of polysaccharides by the molecule sizes in the saturated adsorption layer

M , кг/моль / kg/mol	S , м ² / м ²	m , кг / kg	l , м / m	V , м ³ / м ³	r , м / m	d , м / m
Пектин из барды: / Pectin from distillers grains:						
$1650\cdot 10^{-3}$	$2.658\cdot 10^{-20}$	$1.031\cdot 10^{-4}$	$1.026\cdot 10^{-7}$	$2.727\cdot 10^{-27}$	$0.9\cdot 10^{-10}$	$1.8\cdot 10^{-10}$
Свекловичный пектин (г. Краснодар): / Beet bin pectin (Krasnodar):						
$6570\cdot 10^{-3}$	$19.9\cdot 10^{-20}$	$0.547\cdot 10^{-4}$	$0.538\cdot 10^{-7}$	$10.736\cdot 10^{-27}$	$25.0\cdot 10^{-10}$	$5.0\cdot 10^{-10}$
Свекловичный пектин (г. Нальчик): / Beet bin pectin (Nalchik):						
$3200\cdot 10^{-3}$	$116.2\cdot 10^{-20}$	$0.046\cdot 10^{-4}$	$0.045\cdot 10^{-7}$	$5.262\cdot 10^{-27}$	$6.1\cdot 10^{-10}$	$12.2\cdot 10^{-10}$
Полигалактуроновая кислота: / Polygalacturonic acid:						
$3000\cdot 10^{-3}$	$15\cdot 10^{-20}$	$0.333\cdot 10^{-4}$	$0.330\cdot 10^{-7}$	$4.935\cdot 10^{-27}$	$2.2\cdot 10^{-10}$	$4.4\cdot 10^{-10}$
Альгинат натрия: / Sodium alginate:						
$89700\cdot 10^{-3}$	$10\cdot 10^{-20}$	$15.0\cdot 10^{-4}$	$14.722\cdot 10^{-7}$	$146.630\cdot 10^{-27}$	$1.8\cdot 10^{-10}$	$3.6\cdot 10^{-10}$

Выводы

1. Установлено проявление жидкой фазой пшеничной послеспиртовой барды, содержащей 6,67 моль/м³ пектинов, поверхностно-активных свойств, характеризующихся поверхностной активностью 11,67, предельным поверхностным избытком $1,28\times 10^{-5}$ моль/м², ККМ 1,32 моль/м³ (или 0,22%).
2. Доказаны поверхностно-активные свойства пектинов, выделенных из твердой фазы пшеничной послеспиртовой барды: поверхностная активность 7,54, предельный поверхностный избыток $6,25\times 10^{-5}$ моль/м², ККМ 1,48 моль/м³ (или 0,24%).
3. Сопоставимость по поверхностной активности жидкой фазы пшеничной послеспиртовой барды и пектинов, выделенных из твердой фазы этой барды, с природными полисахаридами (альгинатом натрия, полигалактуроновой кислотой, свекловичным пектином), создает перспективу их фармацевтического использования в технологии лекарственных

Conclusions

1. We have established the manifestation of the liquid phase of wheat distillers grains, which contained 6.67 mol/m³ of pectins, surface-active properties which were characterized by the surface activity 11.67, maximum superficial excess 1.28×10^{-5} mol/m², CCM 1.32 mol/m³ (or 0.22%).
2. We have established surface-active properties of pectins, isolated from the solid phase of wheat distillers grains: surface activity 7.54, maximum superficial excess 6.25×10^{-5} mol/m², CCM 1.48 mol/m³ (or 0.24%).
3. Comparability by the surface activity of the liquid phase of wheat distillers grains and pectins, isolated from the solid phase of these distillers grains with natural polysaccharides (sodium alginate, polygalacturonic acid, beet bin pectin) creates a prospect of

ных препаратов в качестве вспомогательных средств.

4. Определены размеры молекул пектинов из твердой фазы барды в насыщенном адсорбционном слое, отличающиеся от известных полисахаридов меньшей площадью ($2,658 \text{ \AA}^2$), радиусом ($0,920 \text{ \AA}$), диаметром поперечного сечения ($1,840 \text{ \AA}$) и объемом (2727 \AA^3) при большей массе на единицу поверхности ($1,031 \times 10^{-4} \text{ кг}$) и длине (1026 \AA). Полученные данные благоприятствуют биологической доступности изученного пектина.

Библиографический список

1. Винаров А.Ю., Ковальский Ю.В., Заикина А.И. Промышленная биотехнология переработки отходов спиртовых заводов // Экология окружающей среды стран СНГ. 2004. № 2. С. 84-86.
2. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.П. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. 184 с.
3. Кайшев, А.Ш. Биологически активные вещества отходов спиртового производства / А.Ш. Кайшев, Н.Ш. Кайшева // Фармация и фармакология. 2014; № 4 (5): 3-22.
4. Кайшев, А.Ш. Научные основы фармацевтического использования сырьевых ресурсов спиртового производства / А.Ш. Кайшев, Н.Ш. Кайшева. – Волгоград: Изд-во ВолгГМУ. – 2013. – 156 с.
5. Кайшев А.Ш. Перспективы переработки спиртовых // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Естеств. науки. – 2009. – № 2 (150). – С. 76-78.
6. Кайшева Н.Ш. Исследование природных полиуронидов и получение лекарственных средств на их основе: дис. ... д-ра фармацевт. наук. – Пятигорск: Пятигорская ГФА, 2004. – 369 с.
7. Кайшева Н.Ш. Научные основы применения полиуронидов в фармации. – Пятигорск: Пятигорская ГФА, 2003. – 194 с.
8. Пат. 2402242 Российская Федерация, МПК А23L 1/30. Способ комплекс-

their pharmaceutical use in drugs technology as auxiliary agents.

4. We have determined the sizes of pectin molecules from the solid phase of distillers grains in the saturated adsorption layer, which differs from the known polysaccharides by their less square (2.658 \AA^2), radius (0.920 \AA) with more weight on the square unit ($1.031 \times 10^{-4} \text{ kg}$) and length (1026 \AA). The data obtained favor the biological availability of the studied pectin.

References

1. Vinarov A.Iu., Koval'skii Iu.V., Zaikina A.I. Promyshlennaia biotekhnologiia pererabotki otkhodov spirtovykh zavodov [Industrial biotechnology of alcohol plants wastes recycling]. Ekologiia okruzhaiushchei sredy stran SNG [Ecology of CIS countries environment], 2004, no. 2, pp. 84-86.
2. Izmailova V.N., Iampol'skaia G.P., Summ B.P. Poverkhnostnye iavleniia v belkovykh sistemakh [Superficial phenomena in protein systems]. Moscow, Khimiia [Chemistry], 1988, p. 184.
3. Kaishev A.Sh., Kaisheva N.Sh. Biologicheski aktivnye veshchestva otkhodov spirtovogo proizvodstva [Biologically active substances of alcohol production wastes]. Farmatsiia i farmakologiia [Pharmacy and Pharmacology], 2014, no. 4 (5), pp. 3-22.
4. Kaishev A.Sh., Kaisheva N.Sh. Nauchnye osnovy farmatsevticheskogo ispol'zovaniia syr'evykh resursov spirtovogo proizvodstva [Scientific principles of pharmaceutical use of raw material resources of alcohol production]. Volgograd: Izdvo VolgGMU [Volgograd State Medical University publishing house], 2013, p. 156.
5. Kaishev A.Sh. Perspektivy pererabotki spirtovykh otkhodov [Prospects of alcohol wastes recycling]. Izv. vuzov. Sev.-Kav. region. Estestv. nauki [Reporter of the institutions of the North Caucasus Region. Natural sciences], 2009, no. 2 (150), pp. 76-78.
6. Kaisheva N.Sh. Issledovanie prirodnykh poliuronidov i poluchenie lekarstvennykh sredstv na ikh osnove [Study for natural polyuronides and the obtainment of the drugs on their basis]. Dis. ... d-ra farmats. nauk. Piatigorsk: Piatigorskaiia gosudarstvennaia farmatsevticheskaia akademiia [dissertation of the Doctor of Pharmaceutical Sciences, Pyatigorsk: Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy], 2004, p. 369.
7. Kaisheva N.Sh. Nauchnye osnovy primeneniia poliuronidov v farmatsii [Scientific principles of the use of polyuronides in pharmacy]. Piatigorsk: PiatGFA, 2003, p. 194.

- ного получения биологически активных веществ из спиртовых отходов / Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев (РФ). – № 2008148693; заявл. 09.12.08; опубл. 27.10.10. – Бюл. изобр. № 30. – 9 с.
9. Производственно-технологический регламент получения спирта из крахмалистого сырья для предприятия ООО «Казачье» ПТР 10-29002-03 / Утв. Деп. пищ., перераб. пром-сти и детск. питания М-ва сельск. хоз. РФ 16.12.03. – М., 2003. – Ч. I. – 40 с.
 10. Производственный технологический регламент на получение спирта из крахмалистого сырья для предприятия ООО «Суворовский» / Утв. Деп. пищ., перераб. пром-сти и детск. питания М-ва сельск. хоз. РФ 11.09.04. – М., 2004. – Ч. I. – 41 с.
 11. Усов Е.Н. Комплексная переработка послеспиртовой барды / Резонанс. – 2006. – № 8. – С. 8-11.
 8. Pat. 2402242 Rossiiskaia Federatsiia, MPK A23L 1/30. Sposob kompleksnogo polucheniia biologicheskii aktivnykh veshchestv iz spirtovykh otkhodov [Patent 2402242 Russian Federation, MPK A23L 1/30. A method of complex obtainment of biologically active substances from alcohol wastes]. N.Sh. Kaisheva, A.Sh. Kaishev (RF). No. 2008148693; applied. 09.12.08; published. 27.10.10, Biul. Izobr, no. 30, p. 9.
 9. Proizvodstvenno-tekhnologicheskii reglament polucheniia spirta iz krakhmalistogo syr'ia dlia predpriiatiia ООО «Kazach'e» PTR 10-29002-03 [Productional and technological regulations for the alcohol obtainment from starch raw material for Kazachie ltd enterprise PTR 10-29002-03]. Utv. Dep. pishch., pererab. prom-sti i detsk. pitaniia M-va sel'sk. khoz. RF 16.12.03 [Approved by the Department of food and processing industry, and child nutrition, Moscow agriculture], Moscow, 2003, vol. I, p. 40.
 10. Proizvodstvennyi tekhnologicheskii reglament na poluchenie spirta iz krakhmalistogo syr'ia dlia predpriiatiia ООО «Suvorovskii» [Productional technological regulations for the obtainment of alcohol from starch raw material for Suvorovski ltd enterprise]. Utv. Dep. pishch., pererab. prom-sti i detsk. pitaniia M-va sel'sk. khoz. RF 11.09.04 [Approved by the Department of food and processing industry, and child nutrition, Moscow agriculture], Moscow, 2004, vol. I, pp. 41.
 11. Usov E.N. Kompleksnaia pererabotka poslespirtovoi bardy [Complex distillers grains processing]. Rezonans, 2006, no. 8, pp. 8–11.

* * *

* * *

Кайшева Нелли Шаликовна – доктор фармацевтических наук, профессор Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: металлические производные углеводов. E-mail: caisheva2010@yandex.ru

Кайшев Александр Шаликович – кандидат фармацевтических наук, ведущий специалист-эксперт Межрегионального управления Росалкогольрегулирования по СКФО. Область научных интересов – высокомолекулярные соединения вторичных сырьевых ресурсов. E-mail: kaishev2010@yandex.ru

Kaysheva Nelly Shalikovna – Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor, Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – branch of Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Chair of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry. Area of expertise: metallic derivatives of carbohydrates. E-mail: caisheva2010@yandex.ru

Kayshev Aleksandr Shalikovich – Candidate of Pharmaceutical Sciences, Leading Expert of Interregional department of Russian Alcohol Control in the Northern Caucasus Federal District. Area of expertise: High-molecular compounds of secondary raw material resources. E-mail: kaishev2010@yandex.ru