

Д.Ф. Сайфина¹, Е.Ю. Николаева¹, О.В. Цапаева², Г.Г. Исхакова³¹Лицей №1 при Казанском государственном университете²ИОФХ РАН, Казань³НИИ им. Бултерова, Казань

ПЕКТИН: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Тяжелая экологическая обстановка, вызванная загрязнением окружающей среды отходами химических и микробиологических производств, наличие в ряде зон и даже регионов повышенного радиоактивного фона, широкое внедрение в медицину, ветеринарию и пищевые отрасли антибиотиков привели к снижению сопротивляемости человеческого организма к вредным факторам и изменили экологические взаимоотношения человека с микроорганизмами. В частности, меняется видовой состав микрофлоры, защищающей организм от инфекции и аллергических воздействий, развиваются различные виды условно-патогенных микроорганизмов, возникает состояние дисбактериоза.

Рост промышленного производства, химизация сельского хозяйства и быта, интенсивное использование горючих ископаемых привели к появлению в окружающей среде более 4 миллионов ксенобиотиков, не встречающихся на предшествующих этапах развития человечества. Поэтому сегодня, как никогда ранее, возрастает роль пищевых добавок, обладающих защитным, диетическим и лечебно-профилактическим действием для всех категорий населения и особенно детей.

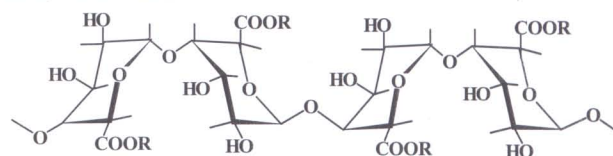
Хотя пектин известен человечеству около 200 лет, он приобрел особую значимость в последние десятилетия, когда появились сведения о его способности, образующая комплексы, выводить из организма человека тяжелые металлы (свинец, ртуть, цинк, кобальт, молибден и др.) и долгоживущие (с периодом полураспада в несколько десятков лет) изотопы цезия, стронция, иттрия и т.д., а также способность сорбировать и выводить из организма биогенные токсины, анаболики, ксенобиотики, продукты метаболизма и биологически вредные вещества, способные накапливаться в организме: холестерин, липиды, желчные кислоты, мочевины. Благодаря этому химическому свойству пектин является незаменимым веществом для использования в производстве пищевой продукции профилактического и лечебного питания. Его используют для лечения заболеваний пищеварительного тракта, диабета, атеросклероза, при заживлении ран и ожогов, гемофилии и т.д. Оптимальная профилактическая доза пектина составляет 4 г в сутки, а в условиях радиоактивного загрязнения – не менее 15 – 16 г. Его используют в качестве гелеобразующего соединения при производстве кондитерских изделий, мармеладов, пастилы, джемов, конфитуров, желе, фруктовых напитков, соков, майонезов, а также других масло-жировых и молочных продуктов.

В связи с неблагоприятной обстановкой в стране потребность в пектине сильно возросла. Употребление профилактических пектиносодержащих продуктов должно стать нормой для всего населения, проживающего в рай-

онах экологического бедствия. В настоящее время народное хозяйство и медицина России нуждается в 5 тыс тонн пектина ежегодно. Но, несмотря на практически неисчерпаемые сырьевые ресурсы страны, эти потребности пока обеспечиваются лишь за счет импорта пектина.

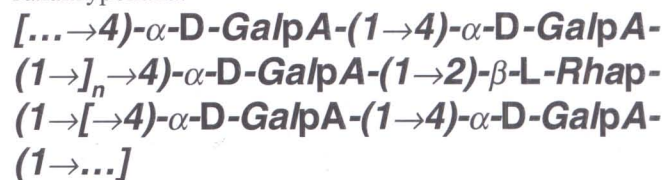
Пектин (от греческого слова «pectos», что означает «свернувшийся») входит в состав структурных элементов клеточной ткани высших растений. Пектины выполняют функции связывающих и упрочняющих компонентов клеточной стенки, а также регулируют водный обмен плодов.

По химической структуре пектины представляют собой полисахариды гетерогенной природы. Основной составной частью молекулы пектиновых веществ является D-галактопиранозилуруновая (D-галактуроновая) кислота (D-GalpA), соединенная α-1,4-гликозидными связями в нитевидную молекулу полигалактуроновой (пектиновой) кислоты.



R = H, Me

Отдельные участки галактуронана связаны друг с другом одним или двумя остатками L-рамнопиранозы (L-Rhap), включенными в основную цепь галактуронана -1,2-связями, и образующими линейную область рамногалактуронана.



В пектине в малых количествах присутствуют остатки нейтральных моносахаридов L-арабинозы, D-галактозы, D-ксилозы и фруктозы, которые присоединены к цепочке рамногалактуронана в виде боковых цепей.

Качественный и количественный состав пектина зависит от источников его получения, таких, как различные фрукты, овощи, корнеплоды, лекарственные растения. В растительных клетках находятся две основные формы пектиновых веществ – пектин растворимый (гидропектин) и нерастворимый – протопектин.

Пектины классифицируют по степени этерификации. Ввиду того, что D-галактуроновая кислота частично этерифицирована метиловым спиртом, то при степени этерификации равной 50% и более говорят о высокоэтерифицированных (ВЭ) пектинах. Если степень этерифика-

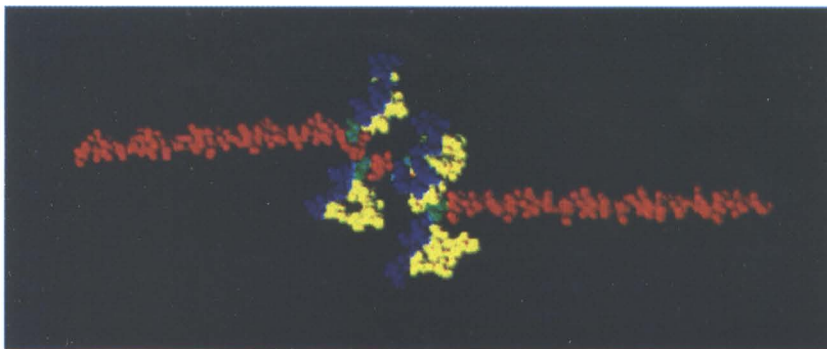


Рис. 1. Модель молекулы пектина.

ции ниже 50%, то – о низкоэтерифицированных (НЭ).

В данной работе проанализирован качественный и количественный состав пектинов, полученных из различных источников, как традиционных (яблочные выжимки, цитрусовые альbedo), так и малоизвестной культуры – амаранта (*Amarantus Cruentus* и *Amarantus Caudatus*)

Амарант – ценное белковое растение, для которого характерна высокая продуктивность. Изучение биологических особенностей амаранта показало, что такие виды, как *Amarantus Cruentus*, *Amarantus Caudatus*, *Amarantus Spinach Lag.*, и некоторые другие, завершают свое развитие в 100 – 120 дней, образуют жизнеспособные семена (до 5 тонн с гектара) и большое количество биомассы в достаточно суровых климатических условиях Республики Татарстан. Широкая производственная интродукция амаранта в нашем регионе сделала актуальной задачу эффективного использования зеленой массы и семян. В последнее время было показано, что растения *Amarantus Cruentus* и некоторые другие могут быть промышленным источником получения рутина и других практически ценных веществ, в первую очередь, пектиновых.

Все существующие способы получения пектиновых веществ из растительного сырья состоят в обработке последнего экстрагирующей жидкостью для перевода в раствор как можно большего количества пектина. Для извлечения пектиновых веществ из любого сырья необходимо провести гидролиз протопектина, чтобы максимально возможная молекулярная масса образующегося пектина позволяла ему диффундировать из клеточной ткани. Желательно при этом, чтобы межмолекулярное расщепление преобладало над внутримолекулярным. Это, прежде всего, зависит от условий экстракции, природы экстрагента, pH реакционной среды, температуры, времени обработки сырья, гидромодуля. Дальнейшая очис-

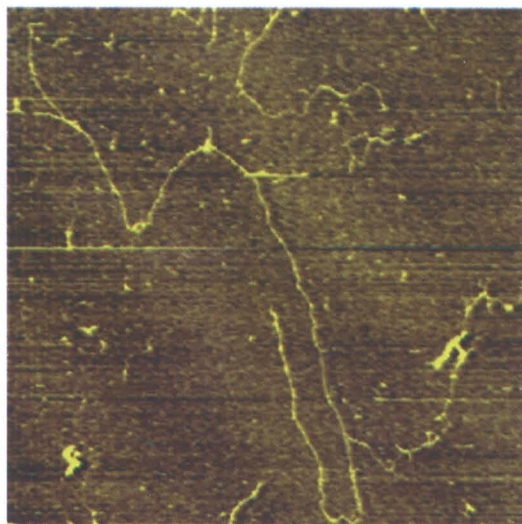
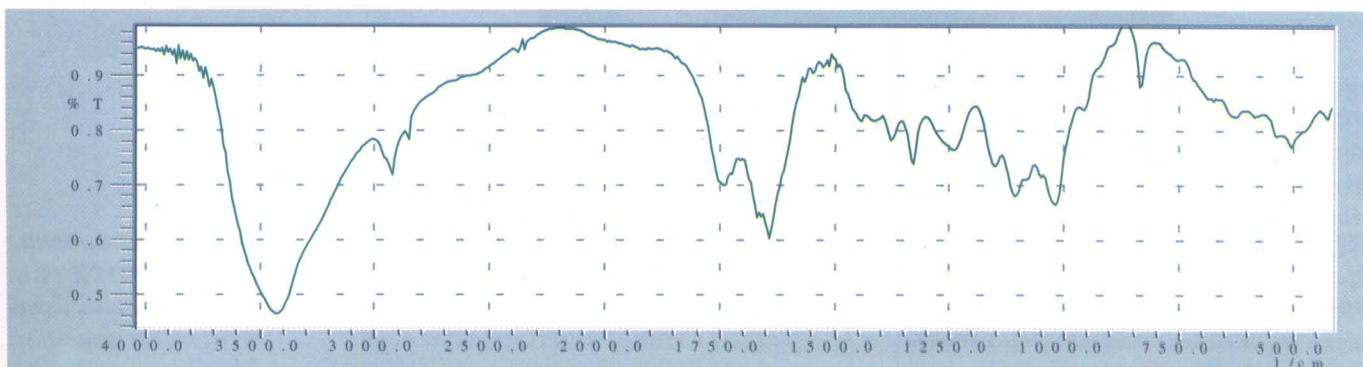


Рис. 2. Фото молекулы пектина (Размер 4x4 микрона)

тка экстрактов и выделение отдельных компонентов требуют индивидуального подхода в каждом случае. Пектины могут быть скоагулированы из водных растворов электролитами или органическими растворителями: уксусной кислотой, этанолом, метанолом.

Экстракция пектинов проводилась с применением щавелевой (*Amarantus Cruentus* и *Amarantus Caudatus*) и соляной (цитрусовые альbedo) кислот (pH = 4.5), с последующей деминерализацией и дополнительной очисткой (пересадкой). Выделенные пектиновые вещества (ПВ) представляют собой аморфные порошки серого цвета, хорошо растворимые в воде с образованием вязких растворов. Информация о строении пектиновых веществ получена с применением ИК-спектроскопии, а также титриметрического (прямого и обратного титрования для определения свободных и метилированных карбоксильных групп соответственно) и хроматографического методов. Для изучения моносахаридного состава навеску ПВ гидролизовали при 100 °С в течение 14 часов. Гидролизат нейтрализовали CaCO_3 , фильтровали. Фильтрат исследовали методом бумажной хроматографии в системе CH_3COOH – этилацетат – вода (4:5:1), хроматограмму проявляли анилинфталатным реактивом. В гидролизате обнаружены галактуриновая кислота, галактоза, арабиноза, рамноза, глюкоза и следы ксилозы.

Обширную информацию о строении ПВ дают инфракрасные спектры (ИК). Благодаря сравнительной простоте и универсальности эксперимента ИК-спектроскопия

Рис. 3. ИК-спектр пектина, выделенного из *Amarantus Cruentus*

стала распространенным методом исследования растительных полисахаридов. Пектины, выделенные из травы амаранта (*Amarantus Cruentus*, *Amarantus Caudatus*) и цитрусового альбеда, отличаются по физико-химическим характеристикам. Нами было проведено исследование ИК-спектров ПВ из данных источников и дан их сравнительный анализ. Спектры сняты на Фурье-спектрофотометре «Vector 22» с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образец пектиновых веществ тщательно измельчали и перемешивали с оптически чистым порошком сухого КВг, затем запрессовывали в специальной

Таблица. Сравнительная характеристика пектина, полученного из различных источников.

Источник	Показатели качества пектина				
	Выход,	Свободные карбоксильные группы	Метилированные карбоксильные группы	Степень этерификации	Молекулярный вес, тыс. у.е. ^{1,2}
<i>Amarantus Cruentus</i>	3.45%	12.00%	30.00%	71.0%	30-130
<i>Amarantus Caudatus</i>	3.2%	5.28%	32.8%	86.0%	30-130
Цитрусовые альбеда	4.41%	4.55%	17.95%	79.8%	50-100
Яблочные выжимки ¹	~15%	3.00%	16.91%	84.0%	до 200

1 – литературные данные; 2 – у.е. (углеродные единицы).

пресс-форме под давлением 10 кг/см^2 в прозрачные таблетки. При расшифровке ИК-спектров получена следующая информация:

В области колебаний карбонильной группы ($2000 - 1500 \text{ см}^{-1}$) возможно поглощение $\nu(\text{C}=\text{O})$ трех групп ($1748 - 1739 \text{ см}^{-1}$, $1700 - 1680 \text{ см}^{-1}$, $1610 - 1550 \text{ см}^{-1}$, $1420 - 1300 \text{ см}^{-1}$). Соотношение интенсивностей поглощения, соответствующих этим группам, может меняться в зависимости от того, какая форма в структуре пектиновых веществ преобладает (сложноэфирная, кислотная или ионная). Для группы COO^- возможен резонанс между двумя связями $\text{C}=\text{O}$. Поэтому вместо одной появляются две полосы в области $1610 - 1550 \text{ см}^{-1}$, $1420 - 1300 \text{ см}^{-1}$, соответствующие антисимметричным и симметричным ко-

лебаниям группы COO^- . В области $1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания OH и CH -групп. Область $1200 - 1000 \text{ см}^{-1}$ характерна для колебаний $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})$ пиранозных колец. В интервале $900 - 700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос поглощения, характерных для внеплоскостных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей. Пульсационные колебания пиранозных колец наблюдаются в области $700 - 400 \text{ см}^{-1}$. В этом же интервале проявляются колебания $\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCC}), \delta(\text{CCH})$.

Основные результаты работы представлены в таблице.

Установлено наличие свободных карбоксильных групп, этерифицированных карбоксильных групп, степень этерификации пектиновых веществ, полученных из цитрусовых и амаранта. Выделенные пектины относятся к высокоэтерифицированным. Качественный моносахаридный состав пектиновых веществ в основном представлен галактуроновой кислотой и рамнозой.

Таким образом, для получения высококачественного пектина могут применяться как традиционные для средней полосы России, так и экзотические источники.

Литература

- Аймухамедов Г.Б., Шелухина Н.П. *Пектиновые вещества и методы их определения*. Фрунзе: Илим. 1988.
- Голубев В.Н., Шелухина Н.П. *Пектин: химия, технология, применение*. М: Издательство АТН РФ. 1995.
- Соснина Н.А., Хазиев Р.Ш., Вандюкова И.И. Пектиновые вещества *Amarantus Cruentus*. *Химия природных соединений*. №1. 1996. 7-9.
- Также в работе использованы материалы и фотографии с Web-сайта <http://www.esi.ru/pectin.htm>



Исхакова Гульнара Габдрашитовна (в центре), кандидат химических наук, научный сотрудник НИХИ им. Бутлерова при КГУ, преподаватель химии в Лицее №1 при КГУ. Область научных интересов: физическая органическая химия, эффекты растворителей в органических процессах. Хобби английский, французский языки, авторская песня.

Сайфина Дина Фуатовна (слева) и Николаева Екатерина Юрьевна (справа) – Лицей №1 при КГУ (в настоящее время студентки 1 курса химического факультета КГУ). Сфера интересов: органическая химия.



Цапаева Ольга Викторовна, аспирант ИОФХ РАН. Область научных интересов: химия природных и фосфорорганических соединений.