

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Л. А. Михеева, А. В. Тры

Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 01.02.2013 г.

Аннотация. Определен максимальный выход пектина из яблок. Установлено, что данный пектин обладает достаточно высоким качеством. Впервые получен комплекс пектина с серебром. Создание пектиновых комплексов поможет определить направление их воздействия и степень эффективности для человека, а также возможности использования в медицинской практике.

Ключевые слова: пектиновые вещества, получение пектина, комплексообразующая способность, комплекс с серебром.

Abstract. Maximum extracting pectin from apple is reflected. Found that the pectin possesses high quality. The complex of pectin with silver received. Early, the complexes of pectin with silver have not been received. Creation of pectin complexes to help determine the direction of their impact and the degree of effectiveness in humans and perspectives use in applied medicine.

Keywords: pectin substances, extracting pectin, complex ability, complex with silver.

ВВЕДЕНИЕ

Пектиновые вещества – это сложные эфиры полигалактуроновой кислоты и метилового спирта. Полиурониды, состоящие главным образом из остатков галактуроновой кислоты, соединенных α -(1→4)-гликозидной связью [1]. В клеточных стенках растений, образованных из целлюлозы, они вместе с гемицеллюлозами выполняют структурные функции, являются цементирующим материалом этих стенок, объединяют клетки в единое целое в том или ином органе растений.

Пектиновые вещества были открыты в 1825 году, однако, не смотря на то, что их изучение продолжается более 150 лет, химическое строение этих соединений выяснено лишь во второй половине XX в. Причиной этого является трудность получения чистых препаратов пектиновых веществ в неизменном состоянии [2].

Организмом человека пектиновые вещества не усваиваются, частично эти вещества расщепляются пектиназами микроорганизмов.

Из литературных данных известно [3], что пектин обладает хорошей комплексообразующей способностью, которая выражается в способности к связыванию ионов металлов. Данное свойство обусловлено наличием молекулы полигалактуроновой кислоты. Комплексообразующая способность пектинов основана на взаимодействии их молекул с катионами тяжелых металлов. Она свя-

зана с наличием свободных карбоксильных групп и зависит от степени этерификации.

Анализ литературных данных указывает на недостаточную изученность комплексообразующих свойств пектиновых веществ. Поэтому интересным представляется получение комплексов с пектином, так как они могут найти широкое применение в медицине.

В настоящее время из всех известных комплексов пектина с металлами наибольший интерес представляет комплекс пектина с серебром. Это обусловлено, в первую очередь тем, что данный комплекс ранее не был синтезирован. К тому же, как известно, серебро обладает бактерицидными свойствами, что может привести к использованию данных комплексов в медицинской практике.

Цель исследования – выделение пектина из сырья растительного происхождения (яблок и апельсиновых корок) и изучение его некоторых основных химических характеристик, а также синтез комплекса пектина с серебром.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выделение пектиновых веществ из растительного сырья проводилось по нижеприведенной методике [4].

Навеску исходного сырья, в качестве которого использовались высушенные яблоки и апельсиновые корки, массой 5 г, помещали в колбу и заливали гидролизующей смесью (100 мл дис-

тиллированной воды, подкисленной до pH=1-2). В качестве кислот использовалась соляная и лимонная. Гидролиз проводился при температуре 37°C, время гидролиза варьировалось в диапазоне 1 - 5 часов. После чего смесь отфильтровывали, фильтрат упаривали при температуре 60°C. Пектиновые вещества осаждали 96%-ным этиловым спиртом в соотношении 1:1,5. Пектин отфильтровывали через бумажный фильтр, высушивали на воздухе и измельчали.

Определение содержания галактуроновой кислоты и свободных кислотных групп основывалось на потенциометрическом титровании раствора пектина 0.005 М раствором гидроксида натрия и 0.04 М раствором гидроксида калия соответственно [5; 6]. В основе методики по определению сорбционной способности пектина лежит комплексонометрическое титрование с использованием в качестве индикатора сухой смеси эриохрома черного Т с хлоридом натрия [6]. Получение комплекса пектина с серебром осуществляли по нижеприведенной методике.

К 5 мл 1%-ного раствора деминерализованного пектина добавили по каплям 0.1 н раствора нитрата серебра. При добавлении нитрата серебра к раствору пектина сразу же образовывался коллоидный раствор. При охлаждении раствора выпадал белый осадок, его отфильтровывали и высушивали.

Температуру плавления полученного комплекса определяли в нагревательном блоке Кофлера. ИК-спектры записывались на ИК-спектрометрах ИКС-29.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Данные по наибольшему выходу пектина отражены в таблице 1.

Для полученного яблочного пектина определены некоторые химические параметры. Химическая характеристика отражена в таблице 2.

Для того чтобы пектины проявляли защитное действие в отношении тяжелых и радиоактивных

металлов необходимо наличие в них свободных карбоксильных групп галактуроновой кислоты пектина. Полученный результат показывает, что данный пектин обладает высоким содержанием свободных кислотных групп, вследствие чего он обладает способностью к связыванию тяжелых металлов и выведению их из организма человека.

По содержанию галактуроновой кислоты можно сделать вывод, что полученный пектин обладает достаточно высоким качеством. Известно, что пектин хорошего качества должен содержать не менее 65% галактуроновой кислоты [7].

Важным показателем качества пектинов в отношении их защитного действия является сорбционная способность (СС). Чем выше значение СС, тем пектин более эффективен как детоксикант. Из литературных данных известно, что средняя СС для пектина составляет 200 мг Pb²⁺/г пектина [8]. Данный пектин обладает высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, поэтому он может быть рекомендован при отравлении тяжелыми металлами, в частности ионами свинца, а также для профилактических целей на вредных для здоровья человека объектах.

В ходе работы было найдено, что пектин с серебром образует комплекс состава 8:1 (одна молекула серебра на восемь моносакхаридных фрагментов). Полученный комплекс не имеет температуры плавления, при нагревании до 250°C начинается обугливание образца без изменения структуры.

Нами был снят и расшифрован ИК спектр полученного комплекса пектина [9].

При анализе спектров пектинов можно сделать вывод, что они содержат большое количество галактуроновой кислоты (интенсивные полосы поглощения в области 1010-1150 см⁻¹). Введение в молекулу пектина катионов серебра не приводит к значительному изменению ИК спектра относительно чистого пектина. Стабильна частота в районе 1370 см⁻¹, обусловленная деформационными колебаниями С–Н групп пиранозного кольца.

Таблица 1.

Максимальный выход пектиновых веществ

Сырье	Гидролизующий агент	Время гидролиза, ч	Масса полученного пектина, г	Выход, % (в расчете на содержание пектина в сырье)	Выход, % (в расчете на вес сырья)
Яблоки	Соляная кислота	2	0.23	23	4.6
	Лимонная кислота	5	0.25	25	5.0
Апельсиновые корки	Соляная кислота	2	0.12	15	3.0
	Лимонная кислота	4	0.16	16	3.2

Таблица 2
Основные химические характеристики полученного яблочного пектина

Показатель	Количественная характеристика
Галактуроновая кислота, %	66.88 ± 1.76
Свободные кислотные группы, %	74.67 ± 5.33
Сорбционная способность, СС, мг Pb ²⁺ / г пект	207.96 ± 5.21

Таблица 3
Положение максимумов полос (см⁻¹) чистого и модифицированного пектина

Яблочный пектин	Пектин + Ag	Преимущественные типы колебаний
3226 – 3443	3200 – 3300	$\nu(\text{OH})_C, \nu(\text{H}_2\text{O})$
2935	2930	вазелиновое масло
2919	2860	$\nu(\text{CH})$
2846	2720	$\nu(\text{CH})_C$
1742	1730	$\nu(\text{C}=\text{O})_E$
1617	1580	
1435	1455	$\delta_{as}(\text{CH}_3)_E$
1374	1370	$\delta_s(\text{CH})_E$
1305	1305	$\delta(\text{CH})_K$
1276	1285	
1146	1135	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1103	1090	$\nu, \delta(\text{C}-\text{OH})_C, \nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
1021	1010	$\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
955	970	$\gamma(\text{OH})_C$
882	900	$\rho(\text{CH}_3)_E$
782, 721, 667, 619, 535, 514, 502	790, 780, 730, 625, 530, 510	Пулсационные колебания пиранозных колец

Образование комплексов не изменяет пространственной конфигурации циклов и гликозидных связей. Из этих данных можно сделать вывод, что комплексообразование затрагивает, в первую очередь экзоциклическую С₆-карбоксильную группу. В области 1610–1740 см⁻¹ в спектрах образца наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о наличии свободных карбоксильных групп, которые приводят к образованию пектата серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальный выход пектиновых веществ из яблок (5%) наблюдается, когда в качестве гидро-

лизующего агента используется лимонная кислота при времени гидролиза 5 часов. Наибольший выход пектина из апельсиновых корок происходит в течение 4 часов (3.2 %) также под действием органической кислоты. Для определения качества выделенного из яблок пектина определено содержание его основного компонента - галактуроновой кислоты (66.88 ± 1.76%). Для определения возможности связывать ионы тяжелых металлов установлено содержание свободных кислотных групп (74.67 ± 5.33%) и его сорбционная способность (207.96 ± 5.21 мг Pb²⁺/г пект). По полученным экспериментальным данным можно сделать вывод, что выделенный пектин обладает достаточно высоким качеством. Впервые синтезирован комплекс пектина с серебром. Полученный комплекс не имеет температуры плавления, при нагревании до 250 °С начинается обугливание образца без изменения структуры. На основании литературных данных о бактерицидном действии серебра, полученные комплексы могут быть рекомендованы для изучения в качестве бактерицидного средства при лечении инфекционных заболеваний слизистых оболочек (носа, зева).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — Т.3. — С. 895-897.
2. Хотимченко Ю.С. Применение энтеросорбентов в медицине / Ю.С. Хотимченко, А.В. Кропотов // Медикофармацевтический вестник Приморья. — 1998, №4. — С. 99-107.
3. Голубев В.Н. Пектин: химия, технология, применение / В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина. — Москва, 1995. — 317с.
4. Василенко Ю.К. Сорбционные свойства пектиновых препаратов / Ю. К. Василенко, Н.Ш. Кайшева, В.А. Компанцев // Химико-фармацевтический журнал. — 1993. — С. 44-46.
5. Кайшева Н.Ш. Анализ пектинов защитного действия / Н.Ш. Кайшева, С.Н. Щербак, В.А. Компанцев // Журнал аналитической химии. — 1994. — Т.49, N 11. — С. 1158-1162.
6. Шелухина Н.П. Пектины и параметры его получения / Н.П. Шелухина, Р.Ш. Абеева, Г.Б. Аймухамедова. — Фрунзе, 1987. — 108 с.
7. Золотарева А.М. Исследование функциональных свойств облепихового пектина / А.М. Золотарева [и др.] //Химия растительного сырья. —1998. — N 1. — С. 29-32.

Михеева Л. А., Тры А. В.

8. Благитко Е.М. Серебро в медицине / Е.И. Благитко [и др.]. — Новосибирск: Наука-Центр, 2004. — 254с.

9. Филлипов, М.П. Инфракрасные спектры пектиновых веществ. / М.П. Филлипов. — Кишинев: Штиница, 1978. — 111с.

Михеева Лариса Алексеевна — к.х.н, доцент кафедры общей и биологической химии Ульяновского государственного университета; e-mail: MLA_63@mail.ru

Миеева Larisa A. — PhD; Associate Professor Department of General and Biological chemistry, Ulyanovsk state university; e-mail: mla_63@mail.ru

Тры Анна Вячеславовна — студентка кафедры общей и биологической химии Ульяновского государственного университета; e-mail: cab89.anna@yandex.ru

Try Anna V. — student Department of General and Biological chemistry, Ulyanovsk state university; e-mail: cab89.anna@yandex.ru