



УДК 664.292 : 613.26

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫХОД ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Тры, Л.А. Михеева

Ульяновский государственный
университет, Россия, 432017,
г. Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42
E-mail: cab89.anna@yandex.ru

Проведено выделение пектиновых веществ из различного растительного сырья. Подобраны оптимальные условия, способствующие наибольшему выходу пектина из сырья. Проведено сравнительное изучение содержания галактуроновой кислоты, а также сорбционной способности в нативном, демеоксилированном и деминерализованном пектине. Установлено, что деминерализация является необходимым процессом обработки нативного пектина с целью возможного его применения в промышленности и медицине.

Ключевые слова: пектиновые вещества, выделение пектина, сорбционная способность, демеоксилированный пектин, деминерализованный пектин.

Введение

Биополимеры природного происхождения, обладающие максимальной способностью связывать ионы тяжёлых металлов и радионуклидов, в последнее время приобретают особую актуальность в связи с техногенными и природными катастрофами и ухудшением экологической ситуации в целом. К таким веществам, безусловно, относятся пектины, то есть полимеры, основной структурной единицей которых служат молекулы α -D галактуроновой кислоты, часть карбоксильных групп которой этерифицированы метанолом [1, 2].

Пектиновые вещества (от греческого *pektos* – свернувшийся, сгущенный, замерзший) – растительные полисахариды, в основе молекул которых лежит главная цепь из 1→4-связанных остатков α -D-галактуроновой кислоты, содержащая некоторое (иногда значительное) количество остатков 2-O-замещенной L-рамнопиранозы [3].

Мировое производство пектинов составляет свыше 80 тысяч тонн в год [4]. Основным видом промышленного сырья для производства пектина являются выжимки плодов цитрусовых: грейпфрутов, лимонов, апельсинов, в несколько меньшем количестве мандаринов [5, 6]. Цитрусовый пектин составляет примерно 60% объема производимого. Содержание пектина в свежей корочке цитрусовых колеблется от 4 до 6%, в сухой – от 9 до 30%. Известны различные способы экстракции пектина из пектинсодержащего сырья. Эти способы основаны на экстракции измельченного высушенного сырья горячей водой, растворами органических и неорганических кислот, фильтрации, вакуумном упаривании экстракта, осаждении пектина из упаренного экстракта этанолом или ацетоном с последующим отделением или сушкой [7, 8]. Основными факторами, определяющими экстракционный процесс, помимо вида используемого сырья являются: применяемый экстрагент, технологические параметры ведения процесса гидролиза-экстракции пектина (*pH* реакционной среды, температура и время обработки).

Несмотря на то, что со времен открытия пектиновых веществ прошло более двухсот лет, химическое строение этих соединений стало изучаться лишь в последние десятилетия по причине трудности получения чистых препаратов пектиновых веществ в нативном состоянии вследствие их чрезмерной чувствительности к различным химическим и термическим воздействиям.

Цель исследования – выделение пектиновых веществ из различного растительного сырья, а также определение факторов и условий, способствующих их наибольшему выходу.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного растительного сырья использовались апельсиновая цедра, яблочный жом, корзинки подсолнечника, морковь, рябина, смородина красная, смородина черная, тыква.

Выделение пектиновых веществ из растительного сырья проводилось по нижеприведенной методике [9].



Навеску исходного сырья, в качестве которого использовалось вышеперечисленное растительное сырье, массой 5 г, помещали в плоскодонную колбу на 200 мл и заливали гидролизующей смесью 100 мл дистиллированной воды, подкисленной до $pH=1-2$. Гидролиз был проведен при температуре $37^{\circ}C$, время гидролиза составило 1 час. После чего смесь отфильтровывали через воронку Шота, фильтрат упаривали до 40 мл при $60^{\circ}C$. Пектиновые вещества осаждали 96%-ным этиловым спиртом в соотношении 1:1.5. Колбу с выделенным пектином выдерживали при температуре $0^{\circ}C$ в течении 3–4 часов. Пектин отфильтровывали через бумажный фильтр, высушивали на воздухе и измельчали.

Для определения влияния различных факторов на выход пектиновых веществ из растительного сырья варьировалось время экстракции, температура экстракции, а также природа экстрагента. В качестве экстрагентов использовались следующие кислоты: соляная, серная, азотная, лимонная, щавелевая, уксусная. Время экстракции изменялось от 1 до 5 часов, а температура, при которой проходила экстракция составляла $37^{\circ}C$, $50^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$.

Определение содержания галактуроновой кислоты основывалось на потенциометрическом титровании раствора пектина 0.005 М раствором гидроксида натрия соответственно [5].

Получение деминерализованного соляной кислотой пектина проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [9].

К 100 мл 5%-ного раствора цитрусового пектина, полученного путем растворения пектина в воде при непрерывном перемешивании, добавляли разведенную до pH 2.0 соляную кислоту. Раствор оставляли при температуре $18^{\circ}C$ на 1 час при перемешивании. Затем пектиновый раствор концентрировали под вакуумом до 1/3 от первоначального объема, обрабатывали трехкратным объемом 96%-ного этанола. Выпавшие в осадок пектины фильтровали через бумажный фильтр и трижды промывали на фильтре 96%-ным этанолом по 50 мл. Сушили при температуре $60-70^{\circ}C$.

Получение деметоксилированного гидратом аммиака пектина проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [9].

К 100 мл 5%-ного раствора цитрусового пектина при непрерывном перемешивании добавляли 5%-ный раствор NH_4OH до pH смеси равной 10.5 (потенциометрически). Колбу со смесью плотно закрывали и выдерживали в течение 2 часов при комнатной температуре. Через 2 часа образовывалось желе, которое высушивали под тягой до удаления запаха аммиака и сушили в сушильном шкафу при температуре $60-70^{\circ}C$.

Одним из наиболее важных показателей качества пектинов является их сорбционная способность (СС). Этот показатель характеризует количество миллиграммов иона металла, связанное одним граммом пектина. Для характеристики сорбционной способности в качестве металла обычно выбирают свинец, это связано с тем, что свинец является эталоном при анализе лекарственных веществ на содержание тяжелых металлов. Чем выше значение СС, тем пектин более эффективен как детоксикант. Определение СС проводилось по методике [10]. В основе метода лежит обработка раствора исследуемого пектина раствором ацетата свинца. Количество связавшихся ионов определяется по разнице вносимого и остаточного количества ионов свинца комплексонометрическим титрованием.

Результаты и их обсуждение

Выход пектиновых веществ, выделенных из различного растительного сырья, в зависимости от природы экстрагента представлен в таблице 1. В большинстве случаев максимальный выход пектина наблюдается при использовании в качестве экстрагента лимонной кислоты.

Таблица 1
Выход пектиновых веществ при температуре $37^{\circ}C$ и времени экстракции 1 час

Сырье Навеска 5 г (сух.)	Экстрагент	Масса пектина (сух.), г	Выход, % (в расчете на су- хой вес сырья)	Выход, % (в расчете на со- держание пек- тина)
1	2	3	4	5
Апельсиновая цедра	Азотная кислота	0.090±0.010	1.80±0.20	9.47±1.05
	Лимонная кислота	0.115±0.004	2.30±0.08	12.11±0.42
	Серная кислота	0.100±0.006	2.00±0.12	10.53±0.63
	Соляная кислота	0.119±0.004	2.38±0.08	12.53±0.42
	Уксусная кислота	0.093±0.008	1.86±0.16	9.79±0.84
	Щавелевая кислота	0.070±0.005	1.40±0.10	7.37±0.53



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Вишня	Азотная кислота	0.091±0.008	1.82±0.16	26.00±2.29
	Лимонная кислота	0.114±0.004	2.28±0.08	32.57±1.14
	Серная кислота	0.102±0.006	2.04±0.12	29.14±1.71
	Соляная кислота	0.103±0.012	2.06±0.24	29.43±3.43
	Уксусная кислота	0.084±0.007	1.68±0.14	24.00±2.00
	Щавелевая кислота	0.070±0.009	1.40±0.18	20.00±2.57
Корзинки подсолнечника	Азотная кислота	0.101±0.011	2.02±0.22	11.88±1.29
	Лимонная кислота	0.140±0.012	2.80±0.24	16.47±1.41
	Серная кислота	0.171±0.007	3.42±0.14	20.12±0.82
	Соляная кислота	0.132±0.009	2.64±0.18	15.53±1.06
	Уксусная кислота	0.114±0.010	2.28±0.2	13.41±1.18
	Щавелевая кислота	0.092±0.006	1.84±0.12	10.82±0.71
Морковь	Азотная кислота	0.010±0.002	0.20±0.04	4.00±0.80
	Лимонная кислота	0.031±0.004	0.62±0.08	12.40±1.60
	Серная кислота	0.022±0.005	0.44±0.10	8.80±2.00
	Соляная кислота	0.054±0.007	1.08±0.14	21.60±2.80
	Уксусная кислота	0.022±0.006	0.44±0.12	8.80±2.40
	Щавелевая кислота	0.011±0.002	0.22±0.04	4.40±0.80
Рябина	Азотная кислота	0.092±0.010	1.84±0.20	14.15±1.54
	Лимонная кислота	0.120±0.012	2.40±0.24	18.46±1.85
	Серная кислота	0.132±0.007	2.64±0.14	20.31±1.08
	Соляная кислота	0.132±0.006	2.64±0.12	20.31±0.92
	Уксусная кислота	0.104±0.004	2.08±0.08	16.00±0.62
	Щавелевая кислота	0.073±0.003	1.46±0.06	11.23±0.46
Смородина красная	Азотная кислота	0.011±0.004	0.22±0.08	3.67±1.33
	Лимонная кислота	0.042±0.003	0.84±0.06	14.00±1.00
	Серная кислота	0.012±0.002	0.24±0.04	4.00±0.67
	Соляная кислота	0.054±0.010	1.08±0.02	18.00±3.33
	Уксусная кислота	0.022±0.008	0.44±0.16	7.33±2.67
	Щавелевая кислота	0.010±0.003	0.20±0.06	3.33±1.00
Смородина черная	Азотная кислота	0.021±0.004	0.42±0.08	8.40±1.60
	Лимонная кислота	0.064±0.004	1.28±0.08	25.60±1.60
	Серная кислота	0.053±0.006	1.06±0.12	21.20±2.40
	Соляная кислота	0.031±0.003	0.62±0.06	12.40±1.20
	Уксусная кислота	0.012±0.002	0.24±0.04	4.80±0.80
	Щавелевая кислота	0.034±0.004	0.68±0.08	13.60±1.60
Тыква	Азотная кислота	0.042±0.003	0.84±0.06	9.33±0.67
	Лимонная кислота	0.074±0.005	1.48±0.10	16.44±1.11
	Серная кислота	0.082±0.002	1.64±0.04	18.22±0.44
	Соляная кислота	0.043±0.004	0.86±0.08	9.56±0.89
	Уксусная кислота	0.052±0.006	1.04±0.12	11.56±1.33
	Щавелевая кислота	0.041±0.002	0.82±0.04	9.11±0.44
Яблочный жом	Азотная кислота	0.093±0.004	1.86±0.08	12.40±0.53
	Лимонная кислота	0.164±0.006	3.28±0.12	21.87±0.80
	Серная кислота	0.103±0.003	2.06±0.06	13.73±0.40
	Соляная кислота	0.112±0.006	2.24±0.12	14.93±0.80
	Уксусная кислота	0.080±0.004	1.60±0.08	10.67±0.53
	Щавелевая кислота	0.091±0.003	1.82±0.06	12.13±0.40



На следующих этапах исследования в качестве сырья использовали апельсиновую цедру, а в качестве экстрагента лимонную и соляную кислоту, так как выход пектина из данного сырья в этих случаях наибольший.

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния температуры экстракции на выход пектина. Температура варьировалась от 37°C до 80°C. Навеска сухого измельченного сырья составляла 5,0 г, время экстракции 1 ч.

Таблица 2

Выход пектиновых веществ в зависимости от температурного режима экстракции

Используемый экстрагент	Температура, °C	Масса пектина (сух), г	Выход, % (в расчете на сухой вес сырья)	Выход, % (в расчете на содержание пектина)
1	2	3	4	5
Соляная кислота	37	0.124±0.004	2.48±0.08	13.05±0.42
	50	0.202±0.005	4.04±0.10	21.26±0.53
	60	0.200±0.010	4.00±0.20	21.05±0.11
	70	0.233±0.009	4.66±0.18	24.53±0.95
	80	0.150±0.010	3.00±0.20	15.79±0.11
Лимонная кислота	37	0.114±0.005	2.28±0.10	12.00±0.53
	50	0.131±0.008	2.62±0.16	13.79±0.84
	60	0.153±0.010	3.06±0.20	16.11±0.11
	70	0.170±0.007	3.40±0.14	17.90±0.74
	80	0.103±0.009	2.06±0.18	10.84±0.95

Далее было определено влияние условий экстракции на выход пектиновых веществ из растительного сырья. Установлено, как влияет время экстракции на результат. В таблице 3 представлены результаты с наибольшим выходом. Процесс проводился при температуре 70°C.

Таблица 3

Выход пектиновых веществ в зависимости от времени экстракции

Экстрагент	Время проведения экстракции, ч	Масса пектина (сух.), г	Выход, % (в расчете на сухой вес сырья)	Выход, % (в расчете на содержание пектина)
Соляная кислота	1	0.232±0.006	4.64±0.12	24.42±0.63
	2	0.199±0.009	3.88±0.18	20.42±0.95
	3	0.282±0.012	5.64±0.24	29.68±1.26
	4	0.161±0.007	3.22±0.14	16.95±0.74
	5	0.104±0.009	2.08±0.18	10.95±0.95
Лимонная кислота	1	0.171±0.006	3.42±0.12	18.00±0.63
	2	0.154±0.011	3.08±0.22	16.21±0.12
	3	0.160±0.007	3.20±0.14	16.84±0.74
	4	0.154±0.004	3.08±0.08	16.21±0.42
	5	0.112±0.009	2.24±0.18	11.79±0.95

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что наибольший выход пектиновых веществ из апельсиновой цедры наблюдается при использовании в качестве экстрагента соляной и лимонной кислот. Оптимальная температура составляет 70°C, а время процесса в обоих случаях совпадает и составляет 1 час.

Определенные в ходе эксперимента условия экстракции, способствовавшие наибольшему выходу пектина из апельсиновой цедры, были использованы для определения выхода пектиновых веществ из яблок, тыквы, рябины, смородины, вишни, корзинок подсолнечника. Результаты отражены в таблице 4.

Содержание галактуроновой кислоты, определенное потенциометрическим титрованием аналогично методике [5], составляет для выделенного цитрусового пектина (26.4±1.8)%, деминерализованного цитрусового пектина (66.9±1.8)%, деметоксилированного – (32.5±2.0)% (для деминерализации был использован выделенный цитрусовый пектин по существующему способу).



Таблица 4
Выход пектиновых веществ из растительного сырья при времени экстракции 1 час и температуре 70°C

Растительное сырье	Экстрагент	Выход пектина (сух.), г	Выход, % (в расчете на сухой вес сырья)	Выход, % (в расчете на содержание пектина)
Апельсиновая цедра	Соляная кислота	0.232±0.006	4.64±0.12	24.42±0.63
	Лимонная кислота	0.171±0.006	23.42±0.12	18.00±0.63
Вишня	Соляная кислота	0.113±0.006	2.26±0.12	32.29±1.71
	Лимонная кислота	0.101±0.004	2.02±0.08	28.86±1.14
Корзинки подсолнечника	Соляная кислота	0.182±0.007	3.64±0.14	21.41±0.82
	Лимонная кислота	0.154±0.006	3.08±0.12	18.12±0.71
Морковь	Соляная кислота	0.052±0.003	1.04±0.06	20.80±1.20
	Лимонная кислота	0.031±0.004	0.62±0.08	12.40±1.60
Рябина	Соляная кислота	0.142±0.005	2.84±0.10	21.85±0.77
	Лимонная кислота	0.121±0.010	2.42±0.20	18.62±1.54
Смородина красная	Соляная кислота	0.064±0.005	1.28±0.10	21.33±1.67
	Лимонная кислота	0.042±0.003	0.84±0.06	14.00±1.00
Смородина черная	Соляная кислота	0.054±0.002	1.08±0.04	21.60±0.80
	Лимонная кислота	0.063±0.004	1.26±0.08	25.20±1.60
Тыква	Соляная кислота	0.081±0.004	1.62±0.08	18.00±0.89
	Лимонная кислота	0.094±0.006	1.88±0.12	20.89±1.33
Яблоки	Соляная кислота	0.132±0.004	2.64±0.08	17.60±0.53
	Лимонная кислота	0.154±0.008	3.08±0.16	20.53±1.07

Исходная концентрация ионов свинца в растворе составила (103.6±13.0) мг/г, равновесная концентрация ионов свинца, после взаимодействия с нативным пектином составила (54.0±4.3) мг/г, с демеоксилированным (42.5±3.5) мг/г, а после взаимодействия с деминерализованным пектином (12.5±0.9) мг/г. Сорбционная способность для выделенного из цитрусовых выжимок пектина составила (99.2±8.6) мг Pb²⁺/г пектина, для демеоксилированного пектина (122.2±4.5) мг Pb²⁺/г пектина, для деминерализованного соляной кислотой пектина (182.2±1.8) мг Pb²⁺/г пектина. Из литературных данных известно, что СС для деминерализованного цитрусового пектина – 200 мг Pb²⁺/г пектина, нативного – 66.67 мг Pb²⁺/г пектина [11].

Заключение

Установлено, что наибольший выход пектиновых веществ наблюдается при использовании в качестве экстрагентов лимонной и соляной кислот, оптимальное время процесса экстракции должно составлять 1 час, а температура процесса 70°C. Определено содержание галактуроновой кислоты в выделенном нативном пектине, а также в деминерализованном и демеоксилированном пектине. Установлено, что по сравнению с нативным пектином содержание галактуроновой кислоты в деминерализованном соляной кислотой пектине значительно выше и составляет (26.4±1.8)% и (66.9±1.8)% соответственно. По сравнению с нативным пектином в демеоксилированном пектине содержание галактуроновой кислоты незначительно выше.

Определена сорбционная способность цитрусового пектина как нативного, так и демеоксилированного, и деминерализованного. Основываясь на экспериментальных данных можно сделать вывод, что демеоксилирование пектина незначительно повышает его сорбционную способность, а деминерализация увеличивает практически вдвое по сравнению с нативным пектином (с (99.2±8.6) мг Pb²⁺/г пектина до (182.2±1.8) мг Pb²⁺/г пектина). Следовательно, чтобы пектин имел свое дальнейшее применение в промышленности необходимо вводить дополнительные процессы, способствующие улучшению его качества и свойств.

Список литературы

1. Ильина И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. – Краснодар, 2001. – 312 с.
2. Богус А.М., Шаззо Р.И. Физические способы получения пектина. – Краснодар: Экоинвест, 2003. – 127 с.
3. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – С. 895–897.

4. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. – М.: Дели, 2000. – 256 с.
5. Pectic polysaccharides from mature orange (*Citrus sinensis*) fruit albedo cell walls: Sequential extraction and chemical characterization / I. Prabasari, F. Pettolino, M.-L. Liao, A. Bacic // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – №1. Vol. 84. – Pp. 484–494.
6. Piriyaarasarth S., Sriamornsak P. Flocculating and suspending properties of commercial citrus pectin and pectin extracted from pomelo (*Citrus maxima*) peel // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – №2. Vol. 83. – Pp. 561–568.
7. Graves F. Process for producing crude pectin through ion exchange // Pat. US 5364851, IPC5 C08B37/06. publ. 11.10.1994.
8. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural / rheological characterization / B. Min, J. Lim, S. Ko et al. // *Bioresource Technology*. – 2011. – № 4. Vol. 102. – Pp. 3855–3860.
9. Василенко Ю.К., Кайшева Н.Ш., Компанцев В. А. Сорбционные свойства пектиновых // *Химико-фармацевтический журнал*. – 1993. – С. 44–46.
10. Кайшева Н.Ш., Щербак С.Н., Компанцев В.А. Анализ пектинов защитного действия // *Журнал аналитической химии*. – 1994. – Т. 49; №11. – С. 1158–1162.
11. Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. Серебро в медицине. – Новосибирск: Наука-Центр, 2004. – 254 с.

EXTRACTION OF PECTIN SUBSTANCES FROM DIFFERENT PLANT MATERIALS AND EFFECT VARIOUS FACTORS ON THIS PROCESS

A.V. Try, L. A. Miheeva

*Ulyanovsk State University, 42 Leo
Tolstoy St, Ulyanovsk, 432017, Russia
E-mail: cab89.anna@yandex.ru*

Extraction of pectin substances from various plant materials was performed. The optimal conditions which involve maximum yield of pectin were selected. The galacturonic acid content and sorption ability were determined in natural pectin, demineralized and demethoxylated pectin. The study showed that demineralization is a necessary process of the treatment of natural pectin for the purpose the possibility of its use in industry and medicine.

Key words: pectin substances, extracting of pectin, sorption ability, demethoxylated pectin, demineralized pectin.