

## ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Химическая структура пектинов растительного сырья интенсивно изучается уже более 50 лет. Этот вопрос имеет большое значение вследствие того, что пектиновые вещества, являясь связывающими и цементирующими агентами в клетках растительных тканей всех высших растений, в том числе плодов и овощей, играют очень важную роль при их созревании, хранении и промышленной переработке.

Пектиновые вещества, обладающие свойствами лиофильных коллоидов, являются высокомолекулярными соединениями углеводной природы. Из пектиновых веществ в растениях находятся: растворимый пектин, пектиновая кислота и протопектин.

Пектиновые вещества как определенные соединения были открыты в 1824 г. Браконом, который дал выделенным им желеобразующим веществам название пектин, пектиновая кислота, а ее солям — пектаты (Bracconot, 1825, 1831). Позже было установлено наличие в клеточных стенках нерастворимого пектина — «пектозы», получившего впоследствии наименование протопектин (Fremy, 1840, 1844, 1859; Tschirsh, 1889, 1907). На первых этапах исследования был установлен элементарный состав пектиновых веществ и отмечена их связь с углеводами.

После работ Суарец (Suarez, 1917), обнаружившего в клеточных стенках уроновые кислоты, Эрлиха (1917), установившего, что D — галактуроновая кислота является основной строительной единицей пектиновых веществ, и работ Фелленберга (1913, 1917, 1918), открывшего метоксильные группы, выяснились основные черты строения пектинов. **Пектин, в основном, является метиловым эфиром полигалактуроновой кислоты.**

Галактуроновая кислота является переходной формой между галактозой и слизевой кислотой.

Галактуроновая кислота может быть получена из чистой полигалактуроновой кислоты (Keresz, 1951). До 1932 г. полигалактуроновую кислоту получали из пектина кислотным гидролизом. Появление в 1931 г. препараты пектиназы промышленного производства позволило перейти от кислотного гидролиза к энзиматическому расщеплению, что внесло рационализацию в методы получения полигалактуроновой кислоты (Ehrlich, 1932, 1936).

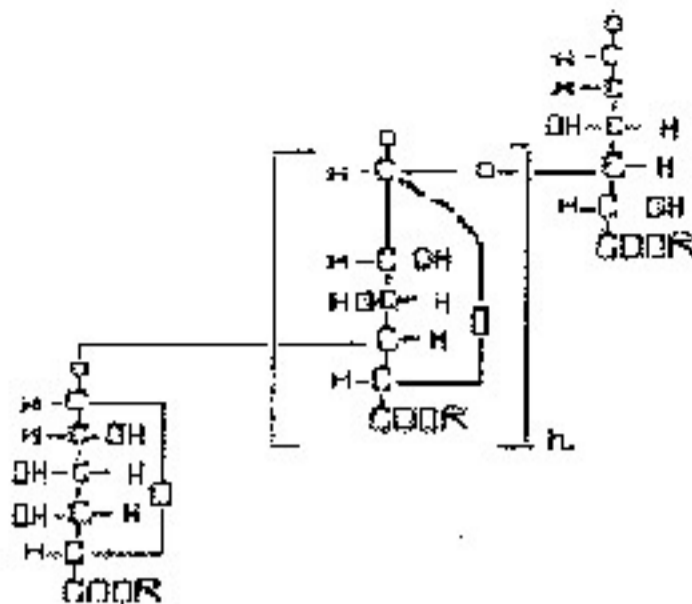
Галактуроновая кислота распространена в растениях как единица пектиновой молекулы и как звено различных природных веществ: растительных гумми, гуммицеллюлоз, сапонина, растительных слизей (Henglein, 1958). В мономерной форме галактуроновая кислота встречается в растительных тканях и как продукт расщепления пектина во фруктовых соках. Гаррис (Harris, 1948) обнаружил моногалактуроновою кислоту в яблочных выжимках (0,0013-0,0054%) и гниющих плодах, появляющуюся при энзиматическом расщеплении пектина. Некоторыми авторами (Henglein, 1958) была обнаружена галактуроновая кислота в свеклосахарном соке (9-18 мг на 1 кг сока).

Установление строения молекулы пектина, в основе которой лежит молекула галактуроновою кислоты, представляло большие трудности вследствие изменения пектина при извлечении его из растений и наличия примесей, сопутствующих основному соединению. Первоначально были предложены формулы, предполагающие циклическое строение молекулы пектина: тетрагалактуроновою кислота Эрлиха (Ehrlich, 1917, 1926), шестичленное кольцо Нанжи, Патона, Линга (Nanji, Paton, Ling, 1925) и др. Последующие исследования не подтвердили циклического строения пектиновой молекулы; не нашло также подтверждения положение о том, что в молекулу пектина входят арабиноза, галактоза и уксусная кислота.

Позже было установлено, что пектиновые вещества построены подобно целлюлозе — из остатков галактуроновою кислоты, соединенных в длинные цепи глюкозидными связями (Meuer u. Mark, 1930; Morell, Bauer, 1934). Эта точка зрения получила особое развитие в исследованиях Хенглейна с сотрудниками (Henglein, 1943, 1947, 1950, 1958; Henglein u. Schneider, 1936; Schneider u. Bock, 1937; Schneider u. Ziervogel, 1936; Schneider u. Fritschii, 1936). В более поздних работах этих исследователей было высказано предположение, что остатки галактуроновою кислоты в полигалактуроновою кислотах соединены через позиции 1 и 4, что ранее было доказано для целлюлозы.

По данным (Henglein, 1960), пектиновые молекулы имеют преимущественно нитчатую структуру и принадлежат к линейным коллоидам. В большинстве случаев они образуют частичные эфиры с метиловым спиртом и различаются по величине молекул и степени этерификации.

Формула пектина такова:



Предлагаемый принцип строения пектина вполне соответствует современным представлениям о его коллоидных свойствах и объясняет различия в качестве пектинов, выделенных из разных видов растений.

Пектин в чистом виде представляет собой белый порошок, чаще от желтовато-белого до коричневого или серого цвета. Порошки пектина почти без запаха, слизистые при пробе на язык. Пектины трудно растворимы в холодной воде, легче в горячей с образованием коллоидного раствора – золя.

Растворимость пектина зависит от степени полимеризации пектина и степени этерификации его. Растворимость в воде увеличивается при повышении степени этерификации метиловым спиртом и уменьшении величины молекулы. Пектиновые кислоты, полностью лишённые метоксильных групп, даже при небольшом молекулярном весе нерастворимы в воде (Бузина Г.В., 1960).

Одной из самых характерных особенностей пектинового золя, как лиофильного коллоида, является непропорционально большое возрастание вязкости при увеличении его концентрации. Кертец (Kertesz, 1951) отмечает, что высокая вязкость некоторых фруктовых соков и экстрактов привлекла внимание химиков более 120 лет назад и привела к открытию пектиновых веществ.

Пектин способен образовывать гель только в присутствии сахара и кислоты в определенных соотношениях или под действием поливалентных металлических ионов (Сосновский, 1959, Гликман, 1961).

Пектиновые вещества, выделенные из разных растений, различаются по физико-химическим свойствам (Ehrlich, 1936; Сосновский, 1959, Kertesz, 1951). Специфические особенности пектинов различного происхождения определяются тремя основными факторами: величиной молекулы, степенью метоксилирования остатков галактуроновой кислоты, количеством балластных веществ, сопутствующих данному пектину. Установлено, что яблочный, цитрусовый, клюквенный, смородиновый пектины обладают хорошими желирующими свойствами, тогда как пектины сахарной свеклы, груш, цикория почти не желируют (Hinton, 1940).

Для выяснения желирующей способности пектинов большое значение имели работы Мелитца (Mehlitz, 1927, 1938, 1939), изучавшего свойства фракций пектина с различной величиной частиц. Разделение фракций достигалось ультрафильтрацией через мембраны из нитроцеллюлозы. Было установлено, что большая часть яблочного пектина имеет частицы величиной больше 0,2 мк, причем 1/3 из них размером больше 0,6 мк и 2/3 – от 0,2 до 0,6 мк.

Пектиновые вещества широко распространены в растительном мире, особенно в плодах и овощах, но изучение их проводилось на ограниченном числе объектов, главным образом используемых как сырье в консервной и кондитерской промышленности для получения желирующих продуктов.

К настоящему времени выяснено, что каждому виду плодов свойственно определенное содержание спиртонерастворимого остатка, пектиновых веществ и соотношение их фракций (растворимого пектина и протопектина).

Внутри каждой плодовой культуры растений, в зависимости от сортового разнообразия и изменяющихся внешних условий, показатели эти колеблются в определенных пределах, характерных для данной группы.

Из семечковых плодов – яблони, груши и айвы – наибольшим содержанием общего пектина отличаются айва и яблоки и незначительным – груша. У айвы большая часть пектина

представлена протопектином, у яблока он составляет 30-40% общего пектина. у груши почти весь пектин в растворимой форме.

Отдельные вид косточковых плодов заметно различаются по содержанию и составу пектиновых веществ. Для черешни и вишни характерно постоянное преобладание протопектина, при колеблющемся, по сортам содержании общего пектина. Кроме того, пектиновые вещества составляют значительную часть спиртонерастворимых веществ.

#### Литература:

1. Голубев В.Н., Шелухина И.П. Пектин: химия, технология, применение. -- М.: Изд-во Академия технологических наук РФ, 1995.
2. Сабуров Н.В., Грживо В.М. Исследование дикорастущих плодов. Тр. Центр. ин-та пищевой и вкусовой пром-ти. 1930 г.
3. Трусевич Г.В. Дикорастущие плодовые Азово-Черноморского края и их использование. Ростов-на-Дону, 1938 г.
4. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнов-Иконникова М.И., Ярош Н.П., Луковникова Г.А. Методы биохимического исследования растений. Л., 1972 г.
5. Жуковский П.М. Культурные растения и их сородичи. Л., 1971 г.
6. Туркин В.А. Использование дикорастущих плодово-ягодных и орехоплодных растений. - М.,: Сельхозгиз, 1960.