

Спектроскопічне дослідження картопляного пектину

Г.С. Пастух, аспірант кафедри технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

О.В. Грабовська, доктор технічних наук, професор кафедри технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

О.Г. Макаренко, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії, Національний університет харчових технологій

Наведено порівняльний аналіз пектинів з різної сировини. Досліджено моносахаридний склад картопляного пектину, отриманого різними способами. Порівняння ІЧ-спектрів пектину та моносахаридів дозволяє надати якісну характеристику сахаридного складу кожного виду пектину, а також порівняти їх між собою.

Ключові слова: картопляний пектин, картопляна мезга, ІЧ-спектри, моносахариди, якісний аналіз.

Приведен сравнительный анализ пектинов из различного сырья. Исследован моносахаридный состав картофельного пектина, полученного разными способами. Сравнение ИК-спектров пектина и моносахаридов позволяет дать качественную характеристику сахаридного состава каждого вида пектина, а также сравнить их между собой.

Ключевые слова: картофельный пектин, картофельная мезга, ИК-спектры, моносахариды, качественный анализ.

The article presents a comparative analysis of pectins from different raw materials. Monosaccharide composition of potato pectin obtained in different ways were studied. Comparison of IR spectra of pectin and sugars allows a qualitative characterization of the saccharide composition of each type of pectin, as well as to compare them with each other.

Keywords: potato pectin, potato pulp, IR spectra, monosaccharides, qualitative analysis.

Пектин – це гетерополісахарид, виключно природного походження, що позитивно впливає на організм людини, оскільки виявляє сорбційні властивості по відношенню до радіоактивних і важких металів. Пектинові речовини завдяки високій драглеутворювальній здатності широко використовуються у харчовій промисловості.

У багатьох країнах, в тому числі і в Україні, не налагоджене власне виробництво пектину, він практично весь імпортується, хоча в нашій країні є достатня сировинна база для виробництва пектину та пектинопродуктів. На сьогодні основним промисловим джерелом пектину в світі є цитрусові та яблучні вичавки, жом цукрового буряка. Перспективною сировиною для виробництва пектину в нашій країні є

картопляна мезга. Щорічно маса відходів крохмального виробництва – картопляної мезги – лише у країнах Європи становить більше 1 млн. тон [2, 5].

Картопляна мезга складається в основному з чотирьох типів полісахаридів: крохмалю, целюлози, геміцелюлози та пектину. В залежності від умов проведення технологічного процесу з картопляної мезги можна отримати три цільові продукти: крохмаль з пектином, пектин та клітковину [2, 5].

При гідролізі рослинної сировини одночасно з пектиновими речовинами у екстракт переходять й інші речовини (білки, крохмаль), які разом з пектином осаджуються етанолом. Зважаючи на це, дослідження структури пектину з різної сировини, вилученого різними способами, є актуальним,

оскільки від складу пектину залежать його фізико-хімічні та технологічні властивості.

Відомо, що пектин, отриманий різними способами навіть з однієї й тієї ж сировини, може мати значні відмінності у фізико-хімічних характеристиках. Визначення якісних показників пектину є досить трудомістким і тривалим процесом. Одним з методів аналізу, який широко використовується для дослідження природних сполук завдяки швидкості та простоті проведення аналізів, є ІЧ-спектроскопія [10].

ІЧ-спектри пектинових речовин містять інформацію про їх склад і будову, чистоту, абсолютну та відносну кількість вільних і заміщених карбоксильних груп, наявність зольної складової.

Хоча до кінця будову та структуру пектинових речовин ще не встановлено, на сьогодні відомо моносахаридний склад деяких пектинів, визначений методом газорідинної хроматографії: буряковий пектин містить галактозу, глюкозу, арабінозу і рамнозу; яблучний – галактозу, глюкозу, маннозу, ксилозу, арабінозу і рамнозу; цитрусовий – галактозу, ксилозу, арабінозу і рамнозу [3], картопляний пектин – рамнозу, арабінозу, галактозу [5, 9].

Властивості пектину залежать від його хімічного складу, ступеня етерифікації, молекулярної маси, співвідношення вмісту нейтральних сахаридів та уронідної складової.

Таким чином, дослідження складу моносахаридів, що приєднуються до основного ланцюга полігалактуронової кислоти, різних зразків пектину є вкрай важливим, оскільки вони значною мірою впливають на властивості полісахариду, тим самим визначаючи сферу його застосування. Порівняння структури картопляного пектину з іншими видами дає змогу оцінити економічну ефективність його вироб-

ництва і можливість заміни дорогого імпортного пектину на вітчизняний.

Метою дослідження було вивчення якісного складу моносахаридів картопляного пектину, а також порівняння структури пектинів, отриманих з різної рослинної сировини.

Об'єктами дослідження були зразки: картопляного пектину вилученого з картопляної мезги, яку піддавали дії целюлолітичних та амілолітичних ферментів на стадії попереднього оброблення сировини з подальшим кислотно-термічним гідролізом; картопляного пектину, вилученого лише за участю ферментних препаратів целюлолітичної дії (біопектин); яблучного; цитрусового; бурякового пектину; глюкози; рамнози; ксилози; арабінози; маннози; галактози.

Дослідження моносахаридного складу картопляного пектину здійснювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записані в діапазоні 4000-400 см⁻¹ на Фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II, Perkin Elmer. Зразки готували у таблетках з KBr.

Досліджували структуру двох зразків картопляного пектину, що відрізнялись між собою способом вилучення. Спосіб вилучення зразку №1: картопляну мезгу вологістю 72%, попередньо промиту від крохмалю та розчинних баластних сполук на етапі попередньої обробки сировини піддавали дії комплексного ферментного препарату «Целюлад» («Ензим») у кількості 450 одиниць целюлолітичної активності на г сухих речовин (од. Цл.А/г). Ферментативний гідроліз даним препаратом здійснювали при температурі 50°C протягом 3 годин за гідромодуля 1:2. Після чого проводили оброблення сировини амілолітичними ферментами з метою розщеплення крохмалю. Дозування ферменту здійснювали у кількості 700 Ам.А./г. Нами була обрана бактеріальна амілаза BAN 480L активністю 7000 Ам.од./г.

Ферментативний гідроліз амілазою проводили протягом 30 хв. при температурі 72-75°C. Параметри ферментативного гідролізу встановлені шляхом оптимізації серії попередніх до-

Таблиця 1

Положення характеристичних смуг (см⁻¹) ІЧ-спектрів [3, 8, 10, 11]

Типи коливань	Положення характеристичних смуг	Картопляний пектин (зразок №1)	Зразок №2	Буряковий	Яблучний	Цитрусовий
$\nu(\text{OH})_B$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	3600-3000	3420	3413	3433	3433	3394
					3068	3316
CH_2	2960-2926	2931	2925	2931	2931	2938
C–H	3000-2800	-	-	-	-	2899
		2364	-	-	-	2364
C=O	1750-1350	1739	1739	1745	1745	1745
	1640	1635	1648	1635	1635	1628
		1537	1537	1524	1524	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)_E$	1442	1433	1433	1446	1446	1446
$\delta_s(\text{CH}_3)_E$	1378	1368	1374	1329	1361	1374
$\delta(\text{CH})_K$	1331	-	-	-	-	1322
C–O–C	1300-1050	1244	1257	1287	1231	1231
C–OH _C n(C–C, C–O)		1153	1159	1153	1153	1146
		1029	1042	1101		
				1016		

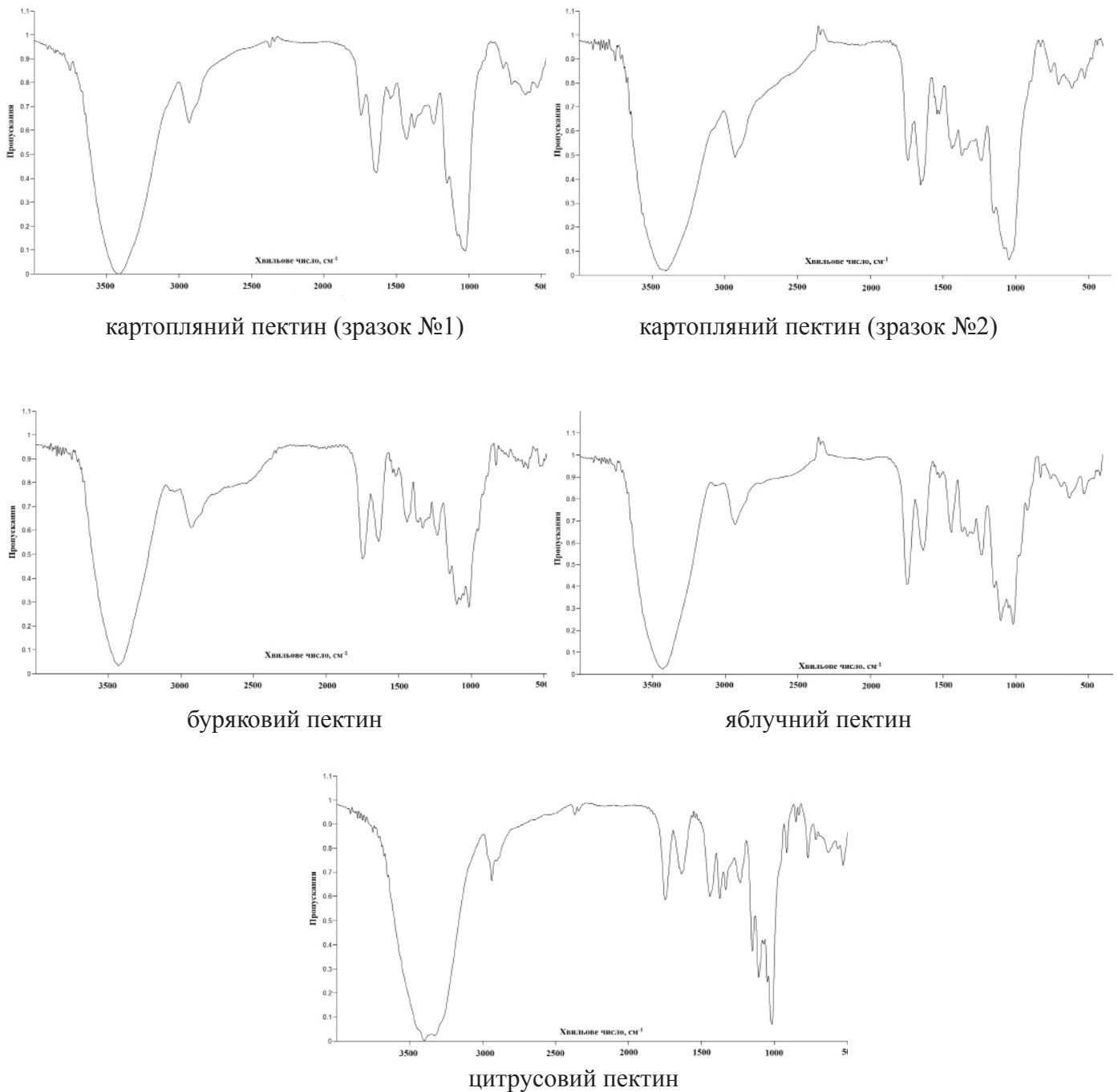


Рис.1. ІЧ-спектри різних видів пектину

сліджень.

Після оброблення ферментами проводили кислотнотермічний гідроліз сировини в присутності хлоридної кислоти за умов: рН 1,6, температура 72-75°C, тривалість 70 хв. Після закінчення процесу гідролізу відокремлювали рідку фазу, нейтралізували розчином аміаку до рН 3-4 та осаджували етанолом.

Спосіб вилучення зразку №2 відрізнявся тим, що даний зразок пектину було отримано при застосуванні лише целюлази у якості гідролізуючого реагенту.

Яблучний, цитрусовий та бу-

ряковий пектини вилучали за методиками описаними [6].

Зразки усіх пектинів, що досліджувались, вилучали у лабораторних умовах з метою уникнення впливу сторонніх цукрів та стабілізаторів, що використовуються у комерційних зразках пектинів.

Спектри пектинових речовин мають досить складну структуру, тому ми розглядали лише смуги, ідентифікація яких є неzapеречною (табл.1).

У всіх зразків пектину (рис.1) наявні смуги, що характерні для пектинових речовин. Коливання

ОН-групи проявляється у вигляді широкої смуги в межах 3200-3400 см⁻¹, що відповідає первинним гідроксильним групам. При чому, у цитрусового пектину інтенсивний пік в районі 3400 см⁻¹ переходить у незначне плече 3300 см⁻¹. Слід підкреслити, що ОН-групи пектинових речовин у порівнянні з ОН-групами води зміщені в низькочастотну область. Це пояснюється участю гідроксилів в системі Н-зв'язків. [1, 3, 10, 11]. Незначна смуга (плече) в області 2700-2500 см⁻¹ відповідає валентним коливанням зв'язаної

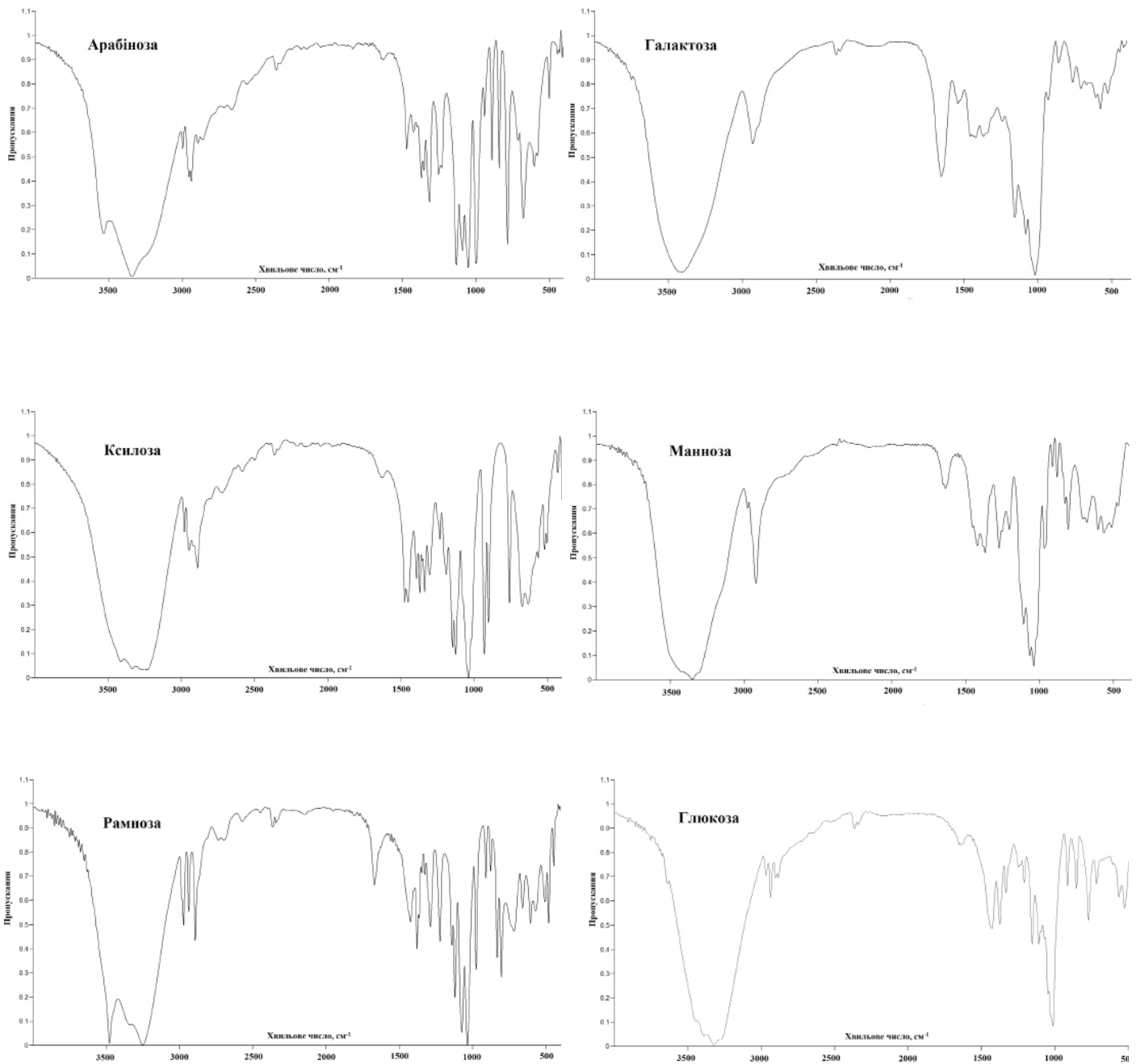


Рис.2 ІЧ-спектри моносахаридів

групи -ОН карбоксила. Більш чітко це плече виражене у бурякового, яблучного та картопляного пектину №2. Пік 2926 см^{-1} відносять до валентних симетричних коливань CH_2 -групи. Область $2000\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ – до коливань групи $\text{C}=\text{O}$. Тут можливі поглинання, які відносяться до валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ трьох груп: $1748\text{-}1739\text{ см}^{-1}$, $1700\text{-}1680\text{ см}^{-1}$, $1610\text{-}1550\text{ см}^{-1}$. Співвідношення інтенсивності поглинання, що відповідає цим групам, може змінюватись в залежності від того, яка форма в структурі пектину переважає (ефірна, кислотна, іонна). У всіх зразків спо-

стерігається чітка смуга в межах $1750\text{-}1735\text{ см}^{-1}$. Інтенсивність та ширина її різна для кожного пектину, що свідчить про різний ступінь етерифікації. Дана область одна з найважливіших в ідентифікації пектинових речовин. Коефіцієнт питомого вмісту карбонілів карбоксильних груп в молекулі пектину розраховується як співвідношення поглинання при 1745 см^{-1} (коливання карбонілів карбоксильних груп) до поглинання при довжині $2940\text{-}2926\text{ см}^{-1}$ (коливання $-\text{CH}_2$) [11]. Наявність смуги в області 1640 см^{-1} у всіх зразків підтверджує наявність іоні-

зованих карбонільних і карбоксильних груп, при чому найбільша їх кількість у картопляного пектину обох зразків. При аналізі спектрів пектинів можна зробити висновок, що в основі їх структури – галактуронова кислота (інтенсивні смуги поглинання в області $1010\text{-}1150\text{ см}^{-1}$) [8]. Піки в області $1200\text{-}950\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням скелету молекули.

Для вивчення моносахаридного складу картопляного пектину були зняті спектри сахаридів: рамнози, арабінози, галактози, маннози, ксилози та глюкози (рис.2). Смуг поглинання, ха-

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

рактерних для якогось певного моносахариду і властивих тільки йому, не існує [7]. Тому для ідентифікації, шляхом порівняння зі спектром відомої сполуки доводиться знімати ІЧ-спектр в широкому інтервалі частот, зазвичай від 4000 до 650 cm^{-1} , причому, особливо характерною є область 1250-650 cm^{-1} , так звана область «відбитків пальців». Збіг частот коливання цукрів з характеристичними частотами пектину мінімум по трьох піках свідчить про наявність у складі молекули пектину того, чи іншого цукру [10].

Як описувалось раніше, картопляний пектин – це рамногалактуронан I, до складу якого входять рамноза, галактоза, арабіноза. Це підтверджує подібність великої кількості піків цих моносахаридів із характеристичними смугами обох типів пектину: 3400, 2930, 2365, 1650, 1539 cm^{-1} – з галактозою, 1430, 1370 та 1220, 1144, 1072, 1036 cm^{-1} – з рамнозою. Відхилення максимумів піків до 10 cm^{-1} . Проте, проаналізувавши положення максимумів характеристичних смуг картопляного пектину у зразка №2 та маннози, встановлено, що даний моносахарид також присутній в невеликій кількості, про що свідчать піки: 2371, 2342, 1635, 1424, 1368, 1036 cm^{-1} . Дещо менша кількість збігів максимумів характеристичних смуг у картопляного пектину №2 з ксилозою: 1240, 1151, 1042 cm^{-1} , що дає можливість припустити, що даний моносахарид все ж таки присутній в незначній кількості у молекулах картопляного пектину.

Слід відмітити, що наявність

великої кількості однакових піків у обох пектинів з глюкозою, можна пояснити присутністю глюкози у молекулах і співосадженням етанолом продуктів гідролізу крохмалю разом з пектином.

Висновок

На основі аналізу ІЧ-спектрів пектинів, підтверджено, що картопляний пектин, незалежно від способу отримання, містить в своєму складі в основному галактуранову кислоту. Проаналізувавши моносахаридний склад, доведено, що зразки картопляного пектину різняться між собою за вмістом моносахаридів в залежності від способу вилучення, а саме, при використанні в якості гідролізуючого реагенту лише ферментних препаратів, до складу пектину входять ксилоза та манноза.

Список використаних джерел

1. Acikgoz, C. Extraction and Characterization of Pectin Obtained from Quince Fruits (*Cydonia vulgaris pers*) Grown in Turkey [Text] / C. Acikgoz // Asian Journal of Chemistry – Vol. 23 – No. 1 – 2011. – p.149-152.
2. Byg, Inge, Diaz Jerome, Lars Holm Øgøndal. Large-scale extraction of rhamnogalacturonan I from industrial potato waste / Inge Byg, Jerome Diaz, Lars Holm Øgøndal, Jesper Harholt, Bodil Jørgensen, Claus Rolin, Rikke Svava, Peter Ulvskov // Food Chemistry – 131 – 2012 – p. 1207–1216
3. Kamnev, A. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources [Text] / A. Kamnev, M. Colina, Jose Rodrigues // Food Hydrocolloids. –

1998. – No. 12. – P. 263-271.

4. Meyer A., Dam B., Helle N.: Enzymatic solubilization of a pectinaceous dietary fiber fraction from potato pulp: Optimization of the fiber extraction process. / Anne S. Meyer., Birgitte P. Dam, Helle N. Laerke // Biochemical Engineering Journal – №43 – 2009 – p. 106-112.

5. Nastaran, Khodaei, Salwa Karboune. Extraction and structural characterisation of rhamnogalacturonan I-type pectic polysaccharides from potato cell wall. / Nastaran, Khodaei, Salwa Karboune // Food Chemistry – 139 – 2013 – p. 617–623.

6. Донченко, Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение – М. : ДеЛи принт. – 2007 – 276 с.

7. Кочетков, Н.К., Бочков А.Ф. Химия углеводов. – М. : Химия – 1966 г. – 674 с.

8. Михеева, Л.А., Тры А.В. Выделение пектина из растительного сырья и изучение его некоторых химических свойств./ Л.А. Михеева, А.В. Тры // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – № 2 – 2013 – С. 53-56.

9. Оводов, Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах / Ю.С. Оводов // Биоорганическая Химия – № 3 – том 35 – 2009 – С. 293-310.

10. Седакова, В.А., Громова Е.С. Исследование качественного состава сопутствующих сахаров в пектине различного происхождения. [Текст] / В.А. Седакова, Е.С. Громова // Вестникфармации.–№4(54)–2011– С. 43-46.

11. Хатко, З.Н. инфракрасные спектры свекловичного пектина / Хатко // «Новые технологии» – № 5 – 2008. – С. 39-43.

ЦІКАВІ ФАКТИ**Недосконале знання англійської мови допомогло відкрити замітник цукру**

Один з найефективніших заміників цукру - сукралоза, був відкритий випадково. Професор Лесли Х'ю з Королівського коледжу в Лондоні дав вказівку працювати з ним студенту Шашіканту Пхаднісу і випробувати (по-англійськи «test») отриману в лабораторії речовину тріхлорсахарозу. Студент знав англійську на далекому від досконалості рівні й замість «test» почув «taste», негайно спробувавши речовину на смак і, знайшовши її дуже солодкою.

Джерело: hron.com.ua