

УДК 54-148.614.3

DOI: <http://dx.doi.org/10.20914/2310-1202-2016-1-151-155>

Аспирант Ш.Ё. Холов, старший научный сотрудник А.С. Джонмуродов, профессор З.К. Мухидинов

(Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан).

тел. (+992 372) 258095

E-mail: muhidinovzayniddin@gmail.com

доцент Х.И. Тешаев

(Технологический ун-т Таджикистана), тел. (+992 915980045)

E-mail: x_teshaev@yahoo.com

Graduate Sh.E. Kholov, senior researcher A.S. Dzhonmurodov, professor Z.K. Mukhidinov

(V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan). phone (+992 372) 258095

E-mail: muhidinovzayniddin@gmail.com

associate professor Kh.I. Teshaev

(Tehnological University of Tajikistan), phone (+992 915980045)

E-mail: x_teshaev@yahoo.com

Новый фактор, влияющий на желеобразование пектиновых полисахаридов

A new factor effecting gel strength of pectin polysaccharides

Реферат. Пектиновые полисахариды, полученные из различного сырья, имеют разный компонентный состав и по-разному формируют гели с водой, сахаром и кислотой или кальцием. В данной работе применяется экспериментальный подход исследования студнеобразования пектиновых образцов из различных источников с использованием новых способов гидролиза и очистки. Образцы, полученные методом ускоренной гидролиз-экстракции пектина и очищенные диальтрафильтрационным способом, имели высокую прочность геля. Высокие показатели прочности геля среди высокометилированных (ВМ-) пектинов обнаружены у яблочного, персикового, и очищенного апельсинового пектинов, а у низкометилированных (НМ-) пектинов таковые имеют цитрусовые коммерческие пектины и яблочный пектин, полученный новым способом. Показано, что кроме основных параметров (содержание галактуроновой кислоты, степени этерификации, молекулярной массы и гидродинамического радиуса макромолекулы) на прочность геля влияет агрегация пектиновых макромолекул, которая определяется значением z-средней молекулярной массы. Обнаружена четкая закономерность влияния молекулярной массы или гидродинамических параметров как для ВМ- пектинов, так и для НМ- пектинов, выделенных из различных источников, на прочность геля. Высокие значения молекулярной массы, характеристической вязкости и радиуса инерции пектинов могут значительно усилить прочность геля, в то же время, выявлено, что значение M_z противоположно влияет на прочность геля. В результате систематического анализа данного параметра и его отношения к среднему молекулярному весу обнаружено, что действительно отношение M_z/M_w для пектинов является важным параметром для оценки качества пектина при студнеобразовании.

Summary. Pectin polysaccharides obtained from various raw materials have a different component composition and form gels with water, sugar and acid or calcium. In this study, an experimental approach the gelation properties of different pectin samples, varied from different sources, using new methods of hydrolysis and purification. Samples were obtained by hydrolysis of accelerated extraction of pectin and purified by dialtrafiltration, have a high gel strength. The highest gel strength have been found in series of high methoxyl (HM-) pectin samples of apple, peach, orange and low methoxyl (LM-) pectin samples of commercial citrus pectin and apple pectin obtained by new method. It is shown that in addition to the basic parameters (the content of galacturonic acid, degree of esterification, molecular weight and hidrodinamic radius macromolecule) to affect gel strength pectins aggregation of macromolecules, which is determined by the z-average molecular weight. There were observed a clear pattern of the influence of the molecular weight on hydrodynamic parameters for both HM- and LM- pectin samples on the gel strength. It were shown that a high values of molecular weight, intrinsic viscosity, and radius of gyration of pectin samples can significantly increase gel strength, while the value of M_z oppositely influenced the gel strength. As a result, a systematic analysis of this parameter and its relationship to the average molecular weight found that indeed the ratio M_z/M_w for pectin's is an crucial to assess the quality of pectin at the study of gel strength for pectin polysaccharides.

Ключевые слова: пектин, студнеобразование, диальтрафильтрация, быстрая экстракция, молекулярная масса, агрегация.

Key words: pectin, gel strength, dialtrafiltration, flash extraction, molar mass, aggregation.

© Холов Ш.Ё., Джонмуродов А.С.,
Мухидинов З.К., Тешаев Х.И., 2016

Для цитирования

Холов Ш.Ё., Джонмуродов А.С., Мухидинов З.К., Тешаев Х.И. Новый фактор, влияющий на желеобразование пектиновых полисахаридов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2016. №1. С. 151-155. doi:10.20914/2310-1202-2016-1-151-155.

For cite

Kholov Sh.E., Dzhonmurodov A.S., Mukhidinov Z.K., Teshaev Kh.I. A new factor effecting gel strength of pectin polysaccharides. *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii* [Proceedings of the Voronezh state university of engineering technologies]. 2016, no. 1, pp. 151-155. (In Russ.). doi: 10.20914/2310-1202-2016-1-151-155.

Пектиновые полисахариды широко используются как функциональные пищевые добавки в лечебно-профилактических целях в медицине, в качестве студнеобразователя, стабилизатора и эмульгатора в производстве кондитерских изделий (мармелада, зефира) и молочных продуктов (молочных десертов, йогуртов, мороженого, и т.п.). Растущий спрос на продукты питания с пониженным содержанием сахара направляет пищевую промышленность развивать здоровые продукты, не затрагивая текстуру и органолептические свойства изделий [1]. Основные звенья пектиновых полисахаридов представлены в виде α -(1-4)-гликозидных связей D-галактуроновой кислоты, в которых некоторые карбоксильные группы могут быть замещены метиловым эфиром или амидными группами.

Высокометилированные пектины, с более чем 50 % этерифицированных карбоксильных групп, образуют гели в основном за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей при $\text{pH} \leq 3.5$ и в присутствии более 55 % сахаров. Низкометилированные пектины, имеющие менее 50 % этерифицированных карбоксильных групп, часто используются при приготовлении продуктов с низким содержанием сахара и в присутствии Ca^{2+} .

Для каждого типа пектина необходим подбор соответствующих условий при изготовлении жележных изделий, потому что они проявляют различные свойства в зависимости от источника получения, способа выделения и очистки, степени этерификации карбоксильных групп, молекулярной массы, а также от формы и свойств отдельных макромолекул в растворе.

Низкометилированные пектины, с их способностью к гелеобразованию с низким содержанием сахаров, являются новыми профилактическими продуктами для профилактики многих заболеваний. Гелеобразование низкометилированного пектина происходит в широком диапазоне значений pH и ионов Ca^{2+} , что является важным фактором их использования. Распределение свободных и этерифицированных карбоксильных групп в пектиновых полисахаридах влияет на силу связывания ионов Ca^{2+} и на функциональность высокометилованных и низкометилованных гелей.

Пектиновые полисахариды могут образовывать агрегаты даже в разбавленных растворах и при высоких температурах, поэтому знание молекулярных параметров пектиновых полисахаридов существенно облегчает выяснение роли физико-химических параметров и гидродинамического поведения этих биополимеров при исследовании процесса гелеобразования [2].

В данной работе проводилось сравнительное изучение влияния степени агрегации пектинов различного происхождения на их студнеобразующие свойства. Пектиновые экстракты были получены из стеблей и листьев ревеня скального (РП), апельсиновых корок (АП), айвовых (АйП), абрикосовых (АбП), персиковых (ПрП) и яблочных выжимок из центральных (Варзоб – ЯП (В), Файзабада – ЯП (Ф) и южных регионов (Муминабад – ЯП (М)) Республики Таджикистан. Гидролиз проводился двумя методами: традиционным ($T=85^\circ\text{C}$, pH 1.5-1.8 и при 60-120 мин) и новым способом в автоклаве при температуре $100-120^\circ\text{C}$, pH 2.0, продолжительность процесса варьирует для соответствующего сырья от 3-х до 10 мин [3]. Очистка экстракта от механических загрязнений проводилась грубой фильтрацией и центрифугированием, затем подвергался диализу с последующим концентрированием на одной и той же установке. Выделенные пектины сушились в термостате с продувом воздуха при температуре 40°C . Проведено сравнение студнеобразующей способности низкометилованных пектинов, полученных в данной работе с коммерческим пектином марки LM12-CG компании CP Kelco (США).

Содержание звеньев галактуроновой кислоты в пектиновых веществах и степень их этерификации определяли известными методами. Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии были определены среднемассовая (M_w), среднечисленная (M_n), z-средняя молекулярная масса (M_z) и показатель полидисперсности (M_w/M_n), а расчет молекулярных масс и гидродинамических параметров: характеристическая вязкость $[\eta_w]$, и радиус инерции $R_{h(w)}$, с помощью программного обеспечения ASTRA 5.3.4.13 (Wyatt Technology) и Breeze (Waters) [4]. Колонки эксклюзионного жидкостного хроматографа были калиброваны с использованием молекулярных стандартов Пуллулана (Showa Denko K.K., Japan).

Желе для пектинов готовили по стандартной методике, где значения прочности гелей пектиновых образцов в присутствии сахаров и винной кислоты (pH 3.2), были проверены методом Тарр-Бейкера на приборе, приведенном на рисунке 1, принцип работы которого описан в стандартном методе [5].

Стандартным студнем по Тарр-Бейкеру, считается желе, содержащее 65% сахаров, оптимальное количество винной кислоты и имеющий такое количество пектина, чтобы прочность его на разрыв по прибору Тарр-Бейкера соответствовала 50 см столба четыреххлористого углерода. Число градусов по Тарр-Бейкеру показывает, ка-

кое количество сахара (в г) связывает 1 г данного пектина с образованием стандартного студня. Согласно данным [6] степень замещения водорода у карбоксильных групп определяет характер взаимодействия в концентрированных растворах пектина. У высокометилированных пектинов межмолекулярные взаимодействия происходят посредством водородных и гидрофобных связей, в то время как у низкометилированных пектинов с участием водородных и ионных, т.е. поперечных связей ионов двухвалентных металлов.

Результаты исследования студнеобразования для различных высокометилированных пектинов представлены в таблице 1. Исследуемые образцы пектиновых полисахаридов отличались по содержанию галактуроновой кислоты, степени этерификации, молекулярной массы и гидродинамическим свойствам в растворе. При оценке качества студней, приготовленных на их основе, следует учитывать, что высокометилированные пектины отличались, кроме источника сырья, еще и способом гидролиза и очистки.

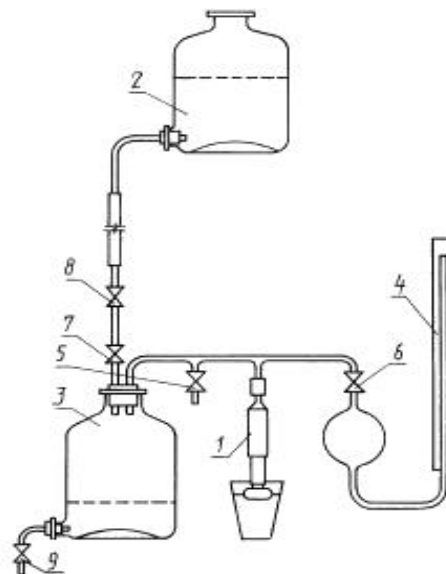


Рисунок 1. Прибор Тарр-Бейкер для определения прочности геля: 1- стеклянный поршень; 2,3- склянки для воды; 4- шкала измерения давления (внутренний диаметр стеклянной трубки - 8 мм).

Т а б л и ц а 1

Влияние способа очистки на основные параметры и прочность студня высокометилированных пектинов

Пектины	ГК, %	СЭ, %	$M_w \cdot e^{-3}$, КД	$M_z \cdot e^{-3}$, КД	η_w , мл/г	$Rh(w)$, нм	ПГ, °ТБ
ЯП (В)85-60-2С*	64.8	77.5	260.0	1305	335.0	19.6	215
ЯП(Ф)85 -60-2.0С	49.8	71.5	120.0	513	140.0	11.6	160
ЯП(Ф)120 -7-2.0М	64.8	81.4	118.0	899	161.2	11.9	169
ЯП(Ф)100 -7-2.0М	67.2	82.5	165.7	771	148.8	13.5	174
АП120-10-2.0 М	54.6	84.3	115.0	641	115.0	10.7	172
ПрП 85-60-2С	65.3	94.0	350.0	4975	420.0	22.3	190

*Цифры после буквенных обозначений указывают: температуру, продолжительность времени и значение рН гидролиза; Последняя буква в шифрах указывает на способ выделения и очистку пектина: С - спиртовое переосаждение; М- мембранная ультрафильтрация.

Высокие показатели прочности геля среди высокометилированных пектинов обнаружены у яблочного - ЯП (В), ЯП (Ф)100-7, персикового, и очищенного апельсинового АП 120-10-2М пектинов, полученных новым способом. Уменьшение температуры гидролиза у яблочного пектина (Файзабад) при экстракции новым способом и очистке раствора гидролизата на ультрафильтрационной мембране, по сравнению с таким же пектином, полученным традиционным способом, привело к заметному возрастанию молекулярных и гидродинамических параметров (M_w , η_w , $Rh(w)$). Это способствовало возрастанию прочности геля от 160° по Тарр-Бейкеру до значения 174° по Тарр-Бейкеру.

Высокий показатель прочности геля наблюдался у яблок, произрастающих в долине Варзоба, даже при применении традици-

онного метода он формировал прочный гель. Яблочный высокометилированный пектин, полученный традиционным способом из яблок Файзабадского района Республики Таджикистан и образец, экстрагированный флэш-гидролизом при температуре 120°С в течение 7 мин, не дали соответствующий гель, что по показателю прочности студней не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ним при использовании в пищевой промышленности.

Представленный способ оценки прочности студней разработан для высокометилированных пектинов в присутствии 60 % сахаров. Эта методика получения студня с некоторыми модификациями, была применена для определения влияния изученных параметров и для оценки влияния способа гидролиза и очистки на прочность геля низкометилированных пектинов.

С целью выявления влияния исходных характеристик низкометилированных пектинов на прочность геля, при приготовлении студня по выше описанной методике, нами, были использованы ионы кальция, вместо винной кислоты, а студни получали при значении pH 4.0. Количество ионов кальция брали из расчета 25-40 мг на 1 г пектина, в области эквимольных соотношений ионов кальция и карбоксильных групп, найденных для низкометилированных пектинов.

Наибольшие значения прочности геля, приведенные в таблице 2, имеют цитрусовые коммерческие пектины (LM12-CG, CP Kelco США) и яблочный пектин, полученный из яблочных выжимок Муминабадского района

Республики Таджикистан ЯП (М) 120, экстрагированного и очищенного новым способом. Студни из низкометилированных пектинов подсолнечника, ревеня скального и айвы не соответствовали значению прочности, необходимого для их стандартизации по ГОСТу, хотя последние два пектина имели высокие значения средней молекулярной массы и гидродинамических параметров.

Такие аномальные явления у разных образцов пектинов создают некоторые трудности для потребителей пектинов при оценке качества пектинов по известным параметрам: содержанию галактуроновой кислоты, степени этерификации и значения молекулярной массы.

Т а б л и ц а 2

Влияние способа очистки на основные параметры и прочность геля
низкометилированных пектинов

Пектины	ГК, %	СЭ, %	$M_w \cdot 10^{-3}$, КД	$M_z \cdot 10^{-3}$, КД	η_w , мл/г	$Rh(w)$, нм	ПГ, °ТБ
ПП85-60-1.5 С	74.0	26.6	49.2	154	29.5	5.4	125
ПП120-7-2.0 М	76.0	32.0	58.0	181	34.5	6.3	167
LM 12-CG	69.0	32.0	136.0	596	180.0	14.0	192
РП-120-10-2.0 С	85.2	40.2	152.0	1633	182.0	14.2	168
ЯП(М)85-60-1.8	68.0	52.4	134.0	1133	148.6	13.3	172
ЯП(М)120-5 -2	73.5	53.7	199.0	5673	115.3	12.3	180
ЯП(М)120-10 -2 М	79.0	52.2	193.0	2820	132.0	12.1	183
Айв.П85 -60-2.0 С	66.0	58.2	188.0	12030	205.5	13.7	153

При сравнительной оценке данных, представленных в таблицах 1 и 2, нами обнаружена четкая закономерность влияния молекулярной массы или гидродинамических параметров как для высокометилированных пектинов, так и для низкометилированных пектинов, выделенных из различных источников, на прочность геля. Высокие значения молекулярной массы, характеристической вязкости и радиуса инерции пектинов могут значительно усилить прочность геля, в то же время нами выявлено, что значение M_z противоположно влияет на прочность геля.

В результате систематического анализа данного параметра и его отношения к среднему молекулярному весу обнаружено, что действительно отношение M_z/M_w для пектинов является важным параметром для оценки качества пектина при студнеобразовании.

Приведенные данные в таблице 3 показывают повышение прочности студней с уменьшением M_z/M_w и этот факт четко демонстрирует взаимосвязь прочности геля с этим отношением: чем выше отношение M_z/M_w , тем слабее прочность геля, образованного обоими видами

пектинов, независимо от значения молекулярной массы. По этому показателю наблюдается относительно слабое гелеобразование у пектина айвы, ревеня скального и персика, независимо от их высокого молекулярного веса.

Значение M_z полимеров показывает степень агрегации макромолекулы [7] и что пектины, даже в разбавленных растворах, образуют агрегаты посредством водородных связей. Пектиновые макромолекулы, особенно низкометилированные пектины, могут находиться в агрегированном состоянии при высоких температурах [2]. Выше приведенный аргумент хорошо согласуется со свойствами студней пектинов, выделенных из айвы и ревеня скального с высоким значением молекулярной массы, и не способны к образованию прочных студней, по сравнению с пектинами из яблок и цитруса, с относительно низким значением молекулярной массы.

Склонность к агрегации этих пектинов может привести к преждевременному гелеобразованию, что, в конечном итоге, нарушает целостную структуру геля, независимо от механизма его формирования.

Влияние отношения M_z/M_w на прочность пектиновых гелей

Пектины	АГК, %	СЭ, %	M_w е ⁻³ , КД	M_z е ⁻³ , КД	M_z/M_w	ПГ, °ТБ
Айв.П85 -60-2.0 С	66.0	58.2	188	12030	63.99	153
РП-120-7-2.0 С	85.2	40.2	152	2433	16.01	168
ЯП(М)85-60-1.8	68.0	52.4	134	2133	15.92	172
ЯП(М)120-5 -2	73.5	53.7	199	2673	13.43	180
ЯП(М)120-10 -2 М	79.0	52.2	193	2820	14.61	183
ПрП 85-60-2С	65.3	94.0	350	4975	14.21	190
LM 12-CG	69.0	32.0	136	596	4.38	192
ЯП (В)85-60-2С*	64.8	77.5	260	1305	5.02	215

Результаты данной работы показывают, что при оценке качества студней необходимо принимать во внимание отношение M_z/M_w , указывающего на степень агрегации молекул, препятствующей формированию студней независимо от природы пектина. Представленные

данные в данной работе показали эффективность использования новых технологий в производстве пектина. Ускоренная экстракция и диаультрафильтрационная очистка способствуют получению пектинов с высокими студнеобразующими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Applications for Pectins. [Электронный ресурс]: <http://www.herbstreith-fox.de/fileadmin/tmp/imagess/global/head.png>.

2 Muhidinov Z.K., Fishman M.L., Avloev Kh.Kh., Norova M.T. et al. Effect of temperature on the Intrinsic Viscosity and Conformation of Different Pectins // Polymer Science. 2010. Ser. A. V. 52. № 12. P. 1257–1263.

3 Патент TJ 563 Республика Таджикистан. Флеш способ экстракции пектина из растительного сырья / Мухидинов З.К., Тешаев Х.И., Дзхонмуродов А.С., Лиу Л.Ш. Заявл. 11006924; Оpub. 2013, Бюл. № 86 НПП Р. Таджикистан.

4 Muhidinov Z.K., Teshaev Kh.I., Dzhonmurodov A., Khalikov D. et al. Physico-chemical characterization of pectin polysaccharides from various sources obtained by steam assisted flash extraction (SAFE) // Macromolecular Symposia. 2012. V. 317-318. № 1. P. 142-148.

5 ГОСТ 29186-91. Пектин. Технические условия. Введ. 1993-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1992. 21 с.

6 Loeffgren C. Pectins structure and gel forming properties, a literature study. PhD work at the Department of Food Science, Chalmers University of Technology, Sweden, 2000.

7 Podzimek S., Vlcek T., Johann C. Characterization of Branched Polymers by A4F-MALS J // Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 1588.

REFERENCES

1 Applications for Pectins. Available at: <http://www.herbstreith-fox.de/fileadmin/tmp/imagess/global/head.png> (Accessed 29 February 2016).

2 Muhidinov Z.K., Fishman M.L., Avloev Kh.Kh., Norova M. T. et al. Effect of temperature on the Intrinsic Viscosity and Conformation of Different Pectins [Polymer Science], 2010, ser. A, vol. 52, no.12, pp. 1257–1263.

3 Muhidinov Z.K., Teshaev Kh.I., Dzhonmurodov A.S., Liu L.S. Flash method for pectin extraction from plant materials [Patent TJ, no. 563, 2013. (In Russ.).

4 Muhidinov Z.K., Teshaev Kh.I., Dzhonmurodov A., Khalikov D. et al. Physico-chemical characterization of pectin polysaccharides from various sources obtained by steam assisted flash extraction (SAFE) [Macromolecular Symposia], 2012, vol. 317-318, no. 1, pp. 142-148.

5 GOST 29186-91. Pectin. Tekhnicheskie usloviya [Pectin. Technical conditions]. Moscow, Publishing House of the standards, 1992. 21 p. (In Russ.).

6 Loeffgren C. Pectins structure and gel forming properties, a literature study. PhD work at the Department of Food Science, Chalmers University of Technology, Sweden, 2000.

7 Podzimek S., Vlcek T., Johann C. Characterization of Branched Polymers by A4F-MALS J [Appl. Polym. Sci.], 2001, vol. 81, pp. 1588.