

ЭКОЛОГИЯ

УДК 664.292 : 613.26

ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕКТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Л.А. Михеева, А.В. Солдатенкова

Ульяновский государственный университет

В работе рассматриваются возможности использования пектиновых веществ в медицине. Создание препаратов на основе пектина поможет определить направление их воздействия и степень эффективности для человека. Наряду с этим рассмотрен процесс комплексообразования пектина с серебром. Ранее комплексы пектина с серебром получены не были.

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

Введение. Развитие промышленности и энергетики и одновременное ухудшение экологических условий жизни человека обостряет проблему неблагоприятных воздействий на живые организмы и делает ее все более актуальной. Оптимизация питания, даже в отсутствии других оздоровительных мероприятий, позволяет повысить сопротивляемость организма негативным факторам окружающей среды. Проживание в условиях высокого загрязнения, характерного для индустриальных городов, повышает ценность продуктов, способствующих выведению из организма ксенобиотиков. К этой категории относятся энтеросорбенты. Среди энтеросорбентов важную роль играют пищевые волокна (микрористаллическая целлюлоза, альгинаты, пектины, хитин).

Важнейшими представителями пищевых волокон являются пектины – вещества, способные связывать тяжелые металлы, радионуклиды и избыточный холестерин. Являясь составной частью земных растений, пектин всегда был компонентом пищи со времени происхождения человека. Всемирной организацией здравоохранения пектин признан абсолютно безопасным с точки зрения токсикологии продуктом. Он не имеет ограничений

по применению и признан в подавляющем большинстве стран как ценный пищевой продукт. Обогащение пектином диеты жителей индустриальных городов и работников производств с вредными условиями труда – это одна из возможностей снизить неблагоприятное воздействие среды на организм человека [1].

Употребляя продукты питания, загрязненные различными веществами, в том числе и радиоактивными, люди подвергают свой организм внутреннему облучению. В настоящее время имеются сорбенты, предназначенные для предотвращения поступления радионуклидов в организм человека или снижающие их уровень, такие как активированные угли СКН, КАУ, препараты целлюлозы, ферроцианид калия, берлинская лазурь, фосфаты кальция и др. Однако считается, что у этих препаратов декорпорирующее действие ограничено. Более актуальным представляется создание препаратов и пищевых добавок на основе пектиновых веществ, не только блокирующих всасывание радионуклидов, но и способствующих их эффективной декорпорации [3; 8].

Пектиновые вещества – это сложные эфиры полигалактуроновой кислоты и мети-

лового спирта. Полиурониды, состоящие главным образом из остатков галактуроновой кислоты, соединенных α -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью [11]. 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. Высокомолекулярные линейные биополимеры присутствуют в растворимой (растворимый пектин) или нерастворимой (протопектин) форме во всех наземных растениях и в

ряде водорослей. Особенно много пектиновых веществ во фруктах, ягодах, корнеплодах. Как известно из литературных данных [2; 4; 9; 13; 14], пектиновые вещества получают в основном из жома свеклы, яблок, цитрусовых, корзинок подсолнечника. Кроме указанных традиционных видов сырья, существуют и другие источники получения пектинов применительно к имеющимся растительным ресурсам [6; 9].

В.В. Арасимович и др. [15] определили содержание пектиновых веществ в различных плодах (табл. 1):

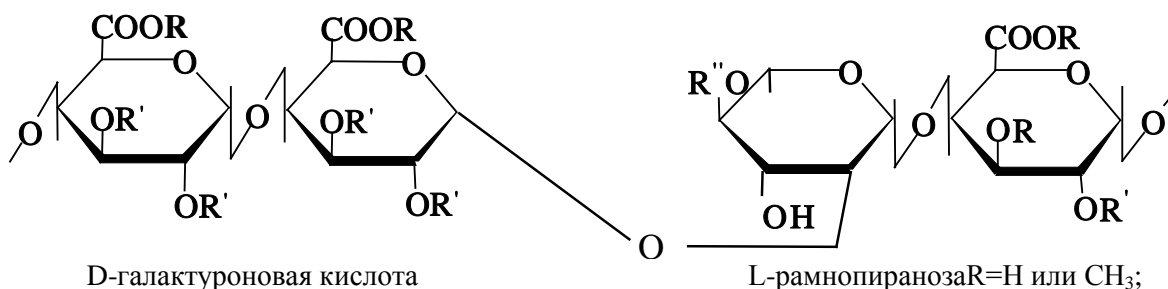
Таблица 1

Содержание пектиновых веществ в различных плодах

№ п/п	Наименование	Содержание пектиновых веществ, %
1	Черешня	3,02–10,52
2	Груша	4,0–5,2
3	Вишня	2,73–10,34
4	Слива	2,4–9,0
5	Абрикос	10,0–13,16
6	Персик	0,12–1,8
7	Земляника	4,32–13,38
8	Черная смородина	4,02–10,56
9	Красная смородина	5,52–10,47
10	Инжир	4,99–7,03
11	Виноград	10,0–15,0
12	Томаты (кожица)	8,35–9,27
13	Апельсины, лимоны (корки)	до 50

Пектиновые вещества были открыты в 1825 году, однако, несмотря на то, что их изучение продолжается более 150 лет, химическое строение этих соединений было выяснено лишь во второй половине XX в. Причиной этого является трудность получения чистых препаратов пектиновых веществ в неизменном состоянии [12]. В последние годы исследователи [8; 16–18] на основании

экспериментальных данных сделали вывод, что пектиновые вещества являются комплексной группой кислых полисахаридов, которые могут содержать значительное количество нейтральных сахарных компонентов (L-арабиноза, D-галактоза, D-глюкоза, L-рамноза). Химический состав пектиновых веществ и качественные показатели неодинаковы у разных растений, их органов и тканей:



$R^{\cdot}=H$, CH_3CO , реже – углеводная цепь;

$R^{\cdot}=H$ или углеводная цепь.

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

Из литературных данных известно [2], 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 связана с наличием свободных карбоксильных групп и зависит от степени этерификации. При высокой степени этерификации (около 90 %) свободные карбоксильные группы в значительной степени удалены друг от друга. С уменьшением степени этерификации, т.е. при увеличении заряда макромолекулы, связь пектиновых веществ с катионами возрастает, константа их стабильности увеличивается в зависимости, близкой к логарифмической. В связи с этим наиболее высокой комплексообразующей способностью обладают низкоэтерифицированные пектины (<50 %). Чтобы связать ионы металла, необходимы четыре молекулы галактуроновой кислоты, при этом все карбоксильные группы в этих молекулах должны быть свободными, т.е. не занятыми метиловым радикалом. Чем больше карбоксильных групп присоединили с помощью эфирной связи метильную группу, т.е. чем больше степень этерификации, тем меньше вероятность образования элементарной зоны контакта между цепями пектина и тем меньше способность связывать металлы и радионуклиды. При степени этерификации, равной 40 %, происходит изменение конформации, приводящей к агрегатированию пектиновых макромолекул и образованию прочной внутримолекулярной хелатной связи.

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.

Как известно, серебро обладает бактерицидными свойствами. Уже при содержании серебра порядка 10^8 ммоль/л вода обладает бактерицидным действием. В настоящее время доказано, что бактерицидное действие ионов серебра выше, чем таких известных дезинфицирующих средств, как карболовая кислота, хлор, хлорная известь. Так, при концентрации серебра в растворе 40–200 мкг/л погибают неспоровые бактерии, а при более высоких концентрациях – споровые.

Как правило, все используемые в медицине соединения серебра препараты наружного действия. Их использование основано на вяжущих, прижигающих и бактерицидных свойствах этих соединений. Из неорганических соединений наиболее широко применяют нитрат серебра (ляпис) [5]. Серебро используют также для получения «серебряной» воды. Применяется серебряная вода в фармацевтической промышленности для стерилизации и увеличения сроков хранения ряда лекарственных препаратов. В медицинской практике иногда назначают серебряную воду для лечения ран, язв, мочевого пузыря.

Бионеорганические комплексы серебра с белками протеинаты – представляют собой коллоидные растворы. Коллоидные препараты серебра не вызывают осаждения белков тканей в отличие от неорганических соединений. Это объясняется тем, что коллоиды практически не диссоциируют. Доказано, что активность препарата зависит не от общего количества серебра в нем, а от количества ионизированного серебра. Коллоидные соединения серебра используют при конъюнктивитах, инфекционных заболеваниях слизистых оболочек (носа, зева), для промывания мочевого пузыря при хронических циститах, уретритах, для лечения кожных и венерических заболеваний. Из соединений серебра наиболее известны протаргол (белковый комплекс серебра), содержащий 7,8–8,3 % серебра, и колларгол (коллоидное серебро), содержащий 70 % серебра.

Цель исследования. Получение комплексов пектина с серебром и изучение их физико-химических характеристик.

Материалы и методы. Выделение пектиновых веществ из растительного сырья

(высушенных яблок и апельсиновых корок) проводилось по методике [7]. Нами были определены оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход пектина.

Для получения комплексов пектина с серебром был использован пектин с концентрациями 0,1–1,0 % и 0,1 н раствор нитрата серебра.

Температуру плавления полученных комплексов определяли в нагревательном блоке Кофлера. ИК-спектры записывались на ИК-спектрометрах ИКС–29.

Результаты и обсуждение. В ходе работы было найдено, что пектин с серебром образует комплекс состава 8:1 (одна молекула

серебра на восемь моносахаридных фрагментов). При добавлении нитрата серебра к раствору пектина сразу же образовывался коллоидный раствор. При охлаждении раствора выпадал осадок, его отфильтровывали и высушивали. При сушке на воздухе осадок темнеет. Полученный комплекс не имеет температуры плавления, при нагревании до 250 °С начинается обугливание образца без изменения структуры.

Нами был снят и расшифрован ИК спектр полученного комплекса пектина [10], а в табл. 2 приведено положение максимумов полос (см^{-1}) для чистого пектина и комплекса пектина с серебром.

Таблица 2

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	Пульсационные колебания пиранозных колец

Спектры пектиновых веществ по сравнению со спектрами других полисахаридов обладают рядом особенностей в области валентных колебаний C–O–C и C–C связей ($950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$). В данном интервале частот проявляется характерная группа из 6 перекрывающихся полос, положение и интенсивность которых достаточно слабо зависят от состояния карбоксильных групп у 6 атома углерода. Поэтому эти 6 полос можно использовать для идентификации пектинов.

При анализе спектров пектинов можно сделать вывод, что они содержат большое количество галактуроновой кислоты (интенсивные полосы поглощения в области $1010\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$). Пульсационные колебания пиранозных колец наблюдаются в области $500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$. В этой же области находятся деформационные колебания фрагментов C–C–O, C–C–C и C–C–H.

Область $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ характерна для проявления валентных колебаний C–C и

C–O–связей пиранозных колец. В интервале 700–900 см⁻¹ наблюдается ряд полос поглощения, характерных для внеплоскостных деформационных колебаний СН–связей. Полоса поглощения 882 см⁻¹ принадлежит к 1–4 типу гликозидной связи.

Как видно из таблицы, 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 C–H групп пиранозного кольца. Образование комплексов не изменяет пространственной конфигурации циклов и гликозидных связей. Это видно из неизменности частот в области ниже 900 см⁻¹, соответствующих конформации ⁴C₁ кольца и α-гликозидной связи пектиновых веществ. Из этих данных можно сделать вывод, что комплексообразование затрагивает в первую очередь экзоциклическую C₆-карбоксылную группу.

Заключение. Впервые изучены физико-химические характеристики комплекса пектина с серебром. Найдено оптимальное соотношение пектин/серебро. 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). В связи с этим необходимо исследовать бактериостатическое действие полученных комплексов на различных микроорганизмах.

1. *Василенко, Ю.К.* Сорбционные свойства пектиновых препаратов / Ю.К. Василенко, Н.Ш. Кайшева, В.А. Компанцев // Химико-фармацевтический журнал. – 1993. – С. 44–46.

2. *Голубев, В.Н.* Пектин: химия, технология, применение / В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина. – М., 1995. – 317 с.

3. *Голубев, В.Н.* Пищевые и биологически активные добавки / В.Н. Голубев, Л.В. Чичева-Филатова, Т.В. Шленская. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 208 с.

4. *Ильина, И.А.* Научные основы технологии модифицированных пектинов / И.А. Ильина. – Краснодар, 2001. – 312 с.

5. *Машковский, М.Д.* Лекарственные средства: в 2-х т. / М.Д. Машковский. – 14-е изд. – М.: Медицина, 2002. – Т. 1. – 540 с.; Т. 2. – 608 с.

6. *Михеева, Л.А.* Получение и некоторые химические свойства пектинов растений рода амарант: дис. ... канд. хим. наук / Л.А. Михеева. – Ульяновск, 2001. – 205 с.

7. *Михеева, Л.А.* Перспектива использования пектинов в охране здоровья населения / Л.А. Михеева, А.В. Солдатенкова, Л.Ю. Хомутова // Актуальные проблемы медико-экологических наук. – 2010. – С. 147–151.

8. *Оводов, Ю.С.* Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность / Ю.С. Оводов // Биоорганическая химия. – 1998. – Т. 24, №7. – С. 483–501.

9. *Офицеров, Е.Н.* Углеводы амаранта и их практическое использование / Е.Н. Офицеров, В.И. Костин. – Ульяновск, 2001. – 180 с.

10. Углеводсодержащие соединения сочных плодов и их обмен / под ред. В.В. Арасимовича. – Кишинев: Штиинца, 1978. – 90 с.

11. *Филлипов, М.П.* Инфракрасные спектры пектиновых веществ / М.П. Филлипов. – Кишинев: Штиинца, 1978. – 111 с.

12. Химическая энциклопедия. 1992. – Т. 3. – С. 895–897.

13. *Хотимченко, Ю.С.* Применение энтеросорбентов в медицине / Ю.С. Хотимченко, А.В. Кропотов // Медикофармацевтический вестн. Приморья. – 1998. – №4. – С. 99–107.

14. *Шелухина, Н.П.* Пектины и параметры его получения / Н.П. Шелухина, Р.Ш. Абаева, Г.Б. Аймухамедова. – Фрунзе, 1987. – 108 с.

15. *Шелухина, Н.П.* Научные основы технологии пектина / Н.П. Шелухина. – Фрунзе, 1988. – 168 с.

16. *Brigand, G.* Insight into the structure of pectic by high performance chromatographic methods / G. Brigand, A. Denis // Carbohydrate Polymers. – 1990. – V. 12, №1. – P. 61–77.

17. *Hourdet, D.* Solution of Pectin Polysaccharides – III: Molecular Size of Heterogeneous Pectin Chains. Calibration and Application of SEC to Pectin Analysis / D. Hourdet, G. Muller // J. Carbohydrate Polymers. – 1991. – №16. – P. 409–432.

18. *Nicolas, C.C.* Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth / C.C. Nicolas, M. David // The Plant Journal. – 1993. – V. 3, №1. – P. 1–30.

OF PECTINACEOUS COMPLEXES

L.A. Miheeva, A.V. Soldatenkova

Ulyanovsk State University

In this article the possibility of using pectin substances in medicine are reflected. Creation of drugs based on pectin to help determine the direction of their impact and the degree of effectiveness in humans. Along with this, the process of complexation of pectin with silver is examined. Earlier, complexes of pectin with silver have not been received.

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