



УДК: 547.022 615.011.566.01

Севинч СИДДИКОВА,
Учительница Национальный университет Узбекистана
E-mail: sevinch.siddikova@inbox.ru
Азамат ЭШБЕКОВ,
Учитель Национальный университет Узбекистана
Салихжан МАУЛЯНОВ,
Профессор Национальный университет Узбекистана
Нилуфар ЭЛОВА,
Ст.н.с.институт микробиологии АН РУз

По отзыву З.Д.Азизова, PhD, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю.Юнусова

PECTIN SUBSTANCES OF CUCUMIS MELO PEEL

Annotation

The article is devoted to the isolation and study of the physicochemical properties of pectin substances (PS) of Cucumis melo peel, fam. Cucurbitaceae. The yield of PS from the peel is 5.0%. Monosaccharides were found in the hydrolysis products of the obtained pectin substances: glucose (1%) xylose (1.7%), rhamnose (1.8%), mannose (2.6%), galactose (4.4%), arabinose (44.6%) and uronic acids. Results of titrimetric analysis show that PS is highly esterified with a degree of esterification of 52.4%. Analysis of the IR spectra of pectin substances and their derivatives: pectic acid and galacturonane shows that the studied biopolymers are carboxypolysaccharides with a basic α -1 \rightarrow 4 glycoside bond between the residues of D-galacturonic acid in the main chain, where the carboxyl groups are partially methylated.

Key words: Cucumis melo, pectin, pectic acid, galacturonan, IR spectroscopy.

CUCUMIS MELO PO'STLOG'I NING PEKTIN MODDALARI

Annotsatsiya

Maqola Cucumis melo, (Cucurbitaceae Qovoqdoshlar oilasiga mansub) po'stining pektin moddalarining (PM) fizik-kimyoviy xususiyatlarini ajratish va o'rganishga bag'ishlangan. Pektin moddasining unumi 5,0% ni tashkil qildi. Olingan pektin moddalarining gidroliz mahsulotlaridagi monosaxaridlar qoldig'i: glyukoza (1 %) ksiloza (1,7%), ramnoza (1,8 %), mannoza (2,6%), galaktoza (4,4%), arabinoza (44,6%) va uron kislotalaridan iborat ekanligi aniqlandi. Titrimetrik tahlil ma'lumotlari PM eterifikatsiya darajasi 52,4% bo'lgan yuqori eterifikatsiyalangan pektin ekanligini ko'rsatdi. Pektin moddalari va ularning hosilalari bo'lgan: pektin kislotasi va galakturonanning IQ spektrlarini tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, o'rganilayotgan biopolimerlar karboksil guruhlarini qisman metillangan, asosiy zanjirdagi α -1 \rightarrow 4 glikozid bog'langan, D-galakturon kislotasidan iborat karboksipolisaxaridlardir.

Kalit so'zlar: Cucumis melo, pektin, pektin kislotasi, galakturonan, IQ-spektroskopiya.

ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА КОЖУРЫ CUCUMIS MELO

Аннотация

Статья посвящена выделению и изучению физико-химических свойств пектиновых веществ (ПВ) кожуры Cucumis melo, сем. Cucurbitaceae (Тыквенные). Выход ПВ из кожуры 5,0 %. В продуктах гидролиза полученных пектиновых веществ обнаружены моносахариды: глюкоза (1 %) ксилоза (1,7%), рамноза (1,8 %), манноза (2,6%), галактоза (4,4%), арабиноза (44,6%) и уруновые кислоты. Данные титриметрического анализа показывают, что ПВ являются высокоэтерифицированными со степенью этерификации 52,4%. Анализ ИК-спектров пектиновых веществ и их производных: пектовой кислоты и галактуронана показывает, что исследуемые биополимеры являются карбоксиполисахаридами с основной α -1 \rightarrow 4 гликозидной связью между остатками D-галактуронової кислоты в главной цепи, где карбоксильные группы частично метилированы.

Ключевые слова: Cucumis melo, пектин, пектовая кислота, галактуронан, ИК-спектроскопия.

Введение. Цель настоящей работы-химическое исследование пектиновых веществ кожуры указанного растения. Как полисахариды с низкой токсичностью, пектиновые вещества (ПВ) имеют ряд функциональных групп, определяющих их реакционную способность, что позволяет получать некоторые модифицированные соединения с широким спектром биологического действия. ПВ обладают иммуномодулирующими свойствами, способностью выводить из организма тяжелые металлы, холестерин, мочевину, а также находят применение в гастроэнтерологической практике при раздражении слизистых оболочек [1-3]. В последнее время особый интерес представляет их способность доставлять лекарственные средства к месту их действия. Биологические свойства ПВ связаны не только с их структурными особенностями, но и с реологическими свойствами [4].

Литературный обзор. Пектиновые вещества являются собирательными названиями группы тесно связанных полисахаридов, присутствующих в клеточных стенках растений где они участвуют в сложных физиологических процессах, таких как рост и дифференцировка клеток, и тем самым определяют целостность и жесткость растительной ткани [4]. Между клеточными стенками они действуют как межклеточный цемент. При мягком гидролизе это вещество дает водорастворимый пектин, который может образовывать гели или вязкую коллоидную суспензию с сахаром и кислотой. Различные пектиновые вещества могут влиять на текстуру овощей и фруктов несколькими способами. В качестве составляющих клеточных стенок растений и благодаря своей анионной природе считается, что в этом участвуют пектиновые полисахариды в регулировании переноса ионов, пористости стенок и, таким образом, в контроле проницаемости стен для ферментов. Они также определяют водоудерживающую способность [5].

Пектиновая кислота является самым простым из пектиновых веществ. Молекула представляет собой полиуронид, состоящий из звеньев галактуронової кислоты, объединенных альфа-1,4-г; гликозидные связи. Они также играют важную роль в защитных механизмах от патогенов и ран растений [6].

Методология исследования.

Инактивация сырья. 100 г воздушно-сухого измельченного сырья дважды обрабатывали кипящей смесью хлороформ-метанол 1:1 при модуле 1:5 в течение 2 ч. Остаток сырья отделяли, высушивали и дважды экстрагировали кипящим 85 % этиловым спиртом в соотношении 1:5. Экстракты отделяли фильтрованием, упаривали и анализировали БХ в системе н-бутанол-1-пиридин:вода (6:4:3) на

бумаге Filtrak FN 16, нисходящим методом в течение 16 ч. Гексозу (глюкозу) обнаружили кислым фталатом анилина, 5 % раствором мочевины-фруктозу и сахарозу.

Выделение водорастворимых полисахаридов. Высушенное сырье экстрагировали холодной водой дважды в течение 2 ч. при гидромодуле 1:5, 1:4, затем экстракты объединяли, упаривали и осаждали двухкратным количеством этилового спирта. Осадок отделяли центрифугированием (5000 об/мин., 10 мин) и высушивали 96 %-ным этиловым спиртом. Выход ВРПС - 10 г

Выделение пектиновых веществ (ПВ). После выделения суммы ВРПС шрот дважды экстрагировали равной смесью 0,5%-ных растворов щавелевой кислоты и оксалата аммония при температуре 75о С, экстракцию проводили при гидромодуле 1:4, 1:3. Экстракт отделяли фильтрованием, диализовали против проточной воды, упаривали и осаждали трехкратным объемом спирта. Осадок обрабатывали аналогичным образом как описано выше. Выход ПВ 5,0 г. (от воздушно-сухого сырья).

Таблица 1.

Физико-химические характеристики пектиновых веществ кожуры *Cucumis melo*

Титриметрические показатели, %			Уронидная составляющая, %	Выход пектовой кислоты, %	Выход галактуронана, %
Кс	Кэ	Сэ			
5,04	5,67	52,94	50,0	62,0	36,0

Для определения степени этерификации проводили титриметрический анализ, по результатам которого выявили содержание карбоксильных и этерифицированных групп: По данным титриметрического анализа в ПВ содержание свободных (Кс) карбоксильных групп составляет 5,04 и содержание этерифицированных (Кэ) 5,67, при этом степень этерификации - 52,9477%, что позволяет отнести изучаемые ПВ к высокоэтерифицированным пектинам (табл.1) .

Пектиновые вещества представляют собой аморфный порошок кремового цвета, частично растворяется в воде с образованием вязкого раствора, $\rho_{20} - 6,0$ (с 1,0%; H₂O). ПВ имеет показатель относительной вязкости 6,0.

В ИК-спектрах ПВ (рис.2) были обнаружены полосы поглощения: 3434см⁻¹ (ОН-группы), 1748см⁻¹ (C=O свободные и COO-этерифицированные карбоксильные группы), 1434см⁻¹ (колебания ионизированного карбоксилата), 1365см⁻¹ (-OCH₃), 827см⁻¹ (α-гликозидная связь)

Получение пектовой кислоты. 0.5 г ПВ растворяли в 50 мл 0.1 н. NaOH и выдерживали 6 ч при комнатной температуре, затем добавляли 0.3 н. HCl до полного выпадения осадка. Осадок отделяли центрифугированием, промывали спиртом и высушивали. Выход - 0.31 г.

Получение галактуронана. 0.5 г ПВ растворяли в 10 мл воды, затем прибавляли 10 мл 2 н. H₂SO₄, гидролиз проводили в течение 2 ч при 90°С, реакционную смесь охлаждали, осадок отделяли центрифугированием, промывали и высушивали этиловым спиртом[7]. Выход галактуронана - 0.18 г.

Полный кислотный гидролиз полисахаридов. Образцы ВРПС гидролизовали 1н H₂SO₄ при 100°С, 8 часов, ПВ и ГМЦ 2н H₂SO₄, 100о С, 20 час. Гидролизаты нейтрализовали карбонатом бария, деионизировали катионитом КУ-2(H⁺), упаривали. Качественный моносахаридный состав ПС изучали БХ с использованием известных свидетелей на бумаге Filtrak FN-12, в системе бутанол-пиридин вода 6:4:3, проявитель 1,2.

Анализ и результаты. Как известно, основная цепь пектиновых веществ состоит из полигалактуронанов. Для этого из ПВ мы выделили пектовую кислоту и галактуронана.

При обработке ПВ *Cucumis melo* щелочью происходит омыление метоксильных групп и образуется пектовая кислота (62,0 %), которая по сравнению с исходным ПВ уже теряла растворимость в воде.

При гидролизе ПВ (2 н H₂SO₄, 90°С, 2 ч) получили полисахарид с выходом 36 % - галактуронан, состоящий только из остатков D-галактуронового кислоты.

Таблица 2.

Данные ИК-спектров ПВ, пектовой кислоты и галактуронана

Частота, см ⁻¹	Преимущественные типы колебаний	Частота, см ⁻¹	Преимущественные типы колебаний
Пектиновые вещества			
3295	ν (ОН) _с	1370	δ _s (CH ₃)E
2934	ν (CH) _к	1144	ν (C-O-C)
1733	ν (C=O) _E	1072	ν, δ (C-OH) _к
1630	δ (H ₂ O)	1047, 1013	ν (C-C), (C-O) _к
1423	δ _{ас} (CH ₃)E	952, 829, 755	Триплет α-1,4-гликозидной связи
Пектовая кислота			
3311	ν (ОН) _с	1143	ν (C-O-C)
2929	ν (CH) _к	1095, 1046,	ν (C-C), (C-O) _к
1729	ν (C=O) _E	1012	Триплет α-1,4-гликозидной связи
1329	δ (CH) _к	910, 884, 831	Пульсационные колебания пиранозного кольца
1232	δ (CH) _к , δ (ОН) _с , δ (ОН) _л , ν (C-O-C) _E	791, 739, 625	
Галактуронан			
3332	ν (ОН) _с	1225	δ (CH) _к , δ (ОН) _с ,
2930	ν (CH) _к	1143	δ (ОН) _л , ν (C-O-C) _E
1727	ν (C=O) _E	1073, 1011	ν (C-O-C)
1641	δ (H ₂ O)	948, 888, 881	ν (C-C), (C-O) _к
1412	δ _{ас} (CH) _к	738, 623, 531	Триплет α-1,4-гликозидной связи
1329	δ (CH) _к		Пульсационные колебания пиранозного кольца

Анализ ИК-спектров (табл.2., рис.1,2,3) ПВ, пектовой кислоты и галактуронана показал присутствие ряда полос поглощения, присущих пектиновым веществам [8]. Следует отметить наиболее характерные полосы поглощения, в частности, при 1727-1733 см⁻¹ - валентные колебания карбонила карбоксильной группы [9].

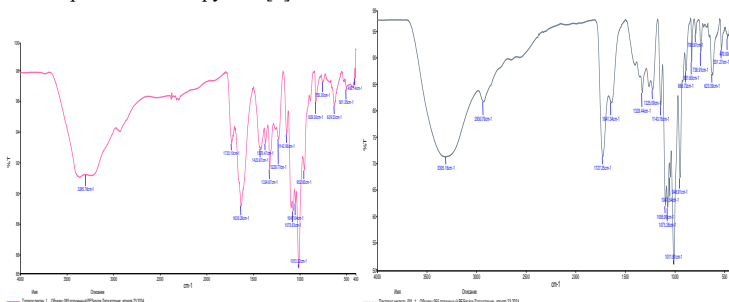


Рис.1. ИК-спектр ПВ

Рис.2. ИК-спектр пектовой кислоты

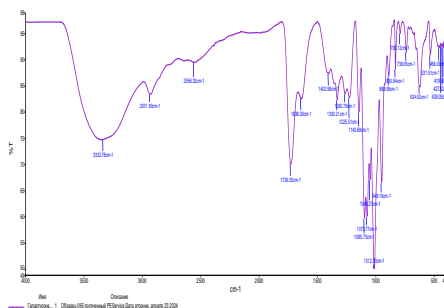


Рис.3. ИК-спектр галактуронана

В ИК-спектре пектовой кислоты и галактуронана эти полосы были достаточно интенсивными по сравнению с таковой в исходном ПВ, так как произошло отщепление метильных групп, а полоса поглощения 1370 см⁻¹, оказывающая присутствие метильной группы полностью отсутствовала. В спектрах указанных соединений присутствовали полосы поглощения триплета в области 828-835; 870-8875 и 890-910 см⁻¹, свидетельствующие о присутствии α-1,4- гликозидной связи между остатками D-галактуроновой кислоты [10].

Выводы. Таким образом, из ботвы *S. tuberosum* выделены высокоэтерифицированные пектиновые вещества с выходом 5.0 %. Определен качественный и количественный моносахаридный состав, установлены физико-химические параметры. Из ПВ получены пектовая кислота и галактуронан. Выделенные соединения анализировали методом ИК-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минзанова С. Т., Миронов В. Ф., Коновалов А. И., Выштакалюк А. Б., Цапаева О. В., Миндубаев А. З., Миронова Л. Г., Зобов В. В., Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность, Печать-Сервис-XXI век, Казань, 2011. С. 224.
2. Минзанова С. Т., Миронов В. Ф., Выштакалюк А. Б., Цапаева О. В., Миронова Л. Г., Коновалов А. И., Изв. АН, сер. хим., 2014. Т. 9. С. 142.
3. Gyunter E. A., Popeiko O. V., Vityazev F. V., Chem. Nat. Compd., 2017. V. 53. P. 6.
4. Куасси Л. Коффи, Беда М. Япо, В. Бессон, *Poncirus trifoliata*; Пектин; блок-сополимеры; Высокомолекулярные характеристики; Желирующая прочность, Сельскохозяйственные науки, 2013. Т. 4 №11, С. 45-51.
5. Crombie HJ, Scott C, Reid JSG In: Voragen AGJ, Schols HA, Visser RGF (eds) *Advances in pectin and pectinase research*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, P. 35-45.
6. Mohnen D., Barton D, Nakanishi K, Meth-Cohn O. *Comprehensive natural products chemistry*, Elsevier, Dordrecht, The Netherlands, 1999. P. 497-527.
7. Криштанова Н.А., Сафонова М.Ю., Болотова В.Ц., Павлова Е.Д., Саканян Е.И. Перспективы использования растительных полисахаридов в качестве лечебных и лечебно-профилактических средств// ВЕСТНИК ВГУ. 2005, №1. С. 212-221
8. Азизова Д. Ш., Рахманбердыева Р. К., Маликова М. Х., Эшбеков А.Э., Углеводный состав надземной части *Solanum tuberosum* L., Фарм. Журнал, 2023. №3. С. 6-11.
9. Маликова М. Х., Ахмедова Х. Х., Рахманбердыева Р. К., Жаунбаева К.С., Пектиновые вещества *Ferula kuhistanica* и *F. tenuisecta*, Хим. природ. соед. 2018. №1. С. 13-15.
10. Erkulov Z. E., Malikova M. K. and Rakhmanberdyeva R. K., Carbohydrates from the aerial part of *Ferula kuhistanica* and *F. tenuisecta*. Chem. Nat. Compd. 2011. V. 47. С. 182-184.