

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ *AMARANTHUS CRUENTUS*

Костин Владимир Ильич, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, зав. кафедрой «Биология, химия и технология хранения и переработки продукции растениеводства», ФГБОУ ВПО «Ульяновская ГСХА им. П.А. Столыпина»

432017, г. Ульяновск, бульвар Новый Венец, 1
тел.8(8432) 55-95-16, E-mail: bio-kafedra@yandex.ru

Михеева Лариса Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный университет»

432063, Ульяновск, Л. Толстого, 42. E-mail: mla-63@mail.ru тел: 8(8422) 405540

Офицеров Евгений Николаевич, доктор химических наук, академик РАЕН, профессор кафедры «Химия и технология биомедицинских препаратов»

ФГБОУ ВПО «Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Тел: 8(499)9786132, Москва, 125047, 1-я Миусская площадь, д.3

Ключевые слова: однородный порошок, пектин, диэтиламин, пиперидин, изопропиланилин, пектат натрия, пиридин.

Исследована химическая модификация амарантного пектина. Получены соли пектина с гидроксидом натрия, аммония и некоторыми аминами, определен элементарный состав, со всеми веществами получены однородные порошки, за исключением диэтанолamina. Установлено, что введение в молекулу дополнительных групп не нарушает 4С-конформации пиранодных колец пектиновых веществ и α -конформации гликозидных связей.

Почему амарант? Сообщим, что это слово имеет греческое происхождение: от двух слов «бессмертный» и «неувядающий», индейское название – ромадан, то есть дарованный богом. Ни одно растение Земли не имеет таких торжественных названий – это подчеркивает качество и значение данной культуры для человека.

С химической точки зрения к наименее изученным веществам относится выделенный из амаранта пектин. Основным компонентом пектиновых веществ является галактуроновая кислота.

Впервые пектин из *Amaranthus cruentus* был выделен традиционным способом и описан Р.Ш. Хадиевым [1]. Первое сообщение о выделении пектина из амаранта было опубликовано в 1995г [2].

Амарант и его углеводный состав и перспективы практического исследования описаны в монографии [3].

Пектины, выделенные из различных источников сырья, различаются молекулярной массой, степенью метилирования, количеством карбоксильных групп, составом

нейтральных боковых цепей, присоединенных к основной цепи макромолекулы [4]. Все это обуславливает разнообразие свойств пектиновых веществ, которые перспективны как в создании пищевых добавок для продуктов питания, так и разработке новых лечебно-профилактических препаратов и лекарственных веществ. Для решения этих проблем необходим дальнейший поиск сырьевых источников пектинов с новыми физико-химическими свойствами, что даст возможность расширить область их применения.

Разнообразие свойств пектиновых веществ может быть достигнуто не только за счет использования разных сырьевых источников, но и за счет химической модификации пектинов. Это направление исследований позволяет получать пектины с новыми физико-химическими, комплексобразующими и биологическими свойствами. Примером успешного развития данного направления служит многообразие новых соединений на основе нейтральных полисахаридов: целлюлозы, крахмала, декстрана.

Производные на их основе используются в медицине в качестве пролонгаторов лекарственного действия, заменителей плазмы крови, бактерицидных препаратов и других полезных веществ. Кислые полисахариды, в частности пектины, изучены в меньшей степени, чем нейтральные, но число примеров исследований по химической модификации пектинов в последние годы заметно возросло, что связано с иммуномодулирующей активностью пектинов и препаратов, полученных на их основе [5,6].

В настоящей работе предпринято исследование разных подходов к созданию пектиновых производных с новыми свойствами.

Как известно из литературных данных [7, 8, 9], пектины содержат два типа функциональных групп: карбоксильные и гидроксильные и образуют производные по обоим типам этих функциональных группировок. Карбоксильные и вторичные гидроксильные группы полигалактуроновой кислоты независимо друг от друга могут вступать в химические взаимодействия. Хорошо известно влияние структурных изменений, происходящих в молекуле, на ее физико-химические свойства [10].

Цель исследования – получение солей пектина с гидроксидом натрия, гидроксидом аммония и некоторыми аминами: диэтиламином, триэтиламинами, пиридином, пиперидином, диэтиланилином, изопропиламином, третбутиламином, триэтаноламином, диэтаноламином, изопропиланилином и изучение их физико-химических характеристик.

Материалы и методы. Для препаративной работы использовалась надземная часть *Amaranthus cruentus*, выращенного на агробиостанции Ульяновского государственного педагогического университета им. И.Н. Ульянова, и листьястеблевая часть амаранта производства концерна “Отечественные инновационные технологии” (г. Липецк).

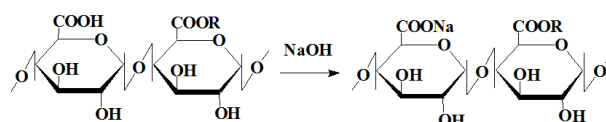
Для определения рН среды, потенциометрических титрований использовали рН-метр – 340. Для снятия спектрофотометрических характеристик выделенных пектинов и комплексов на их основе использовались

спектрофотометры КФК–3 и СФ–46. Температуру плавления продуктов определяли в нагревательном блоке Кофлера. ИК–спектры записывались на ИК–спектрометрах ИКС–29 и “Specord”– 80 М.

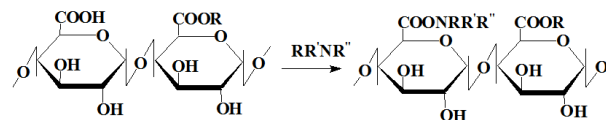
Выделение пектиновых веществ проводилось по методике [11]. Для работы полученный пектин был деминерализован соляной кислотой в соответствии с методикой, описанной в работе [12].

Результаты и обсуждение. В ходе работы были получены соли пектина с гидроксидом натрия, гидроксидом аммония и некоторыми аминами: диэтиламином, триэтиламинами, пиридином, пиперидином, диэтиланилином, изопропиламином, третбутиламином, триэтаноламином, диэтаноламином, изопропиланилином и изучены их физико-химические характеристики.

Взаимодействие пектина с гидроксидом натрия и гидроксидом аммония можно представить следующей схемой:



Взаимодействие пектина с аминами:



- | | | | | | |
|-------|---|-----------------------------------|------|--------------------------------------|--|
| где I | R=R'=C ₂ H ₅ | R''=H | VI | R=(CH ₃) ₂ CH | R'=R''=H |
| II | R=R'=R''=C ₂ H ₅ | | VII | R=C ₆ H ₅ | R'=R''=H |
| III | R=R'=C ₂ H ₅ | R''=C ₆ H ₅ | VIII | R=C ₃ H ₇ | |
| IV | R=R'=R''=C ₂ H ₅ OH | | IX | R=C ₃ H ₁₀ | |
| V | R=R'=C ₂ H ₅ OH | R''=H | X | R=(CH ₃) ₂ CH | R'=C ₆ H ₅ R''=H |

Для всех полученных соединений были сняты ИК спектры поглощения и определен элементный состав.

При взаимодействии пектина с гидроксидом натрия был получен однородный порошок светло-кремового цвета с выходом 96±1%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 250°С происходит обугливание образца без изменения структуры.

С гидроксидом аммония получили однородный порошок бежевого цвета с выходом 90±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 250°С происходит обугливание образца без изменения струк-

туры. Найдено содержание: С – 40,35%, Н – 5,63%, N – 4,23%. Вычислено: С – 39,03%, Н – 5,93%, N – 3,80%. Положение максимумов полос пектата натрия и пектата аммония приведено в таблице 1.

С диэтиламиноом получили однородный порошок бежевого цвета с выходом 73±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 230°C происходит обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 42,34%, Н – 6,89%, N – 2,34%. Вычислено: С – 43,93%, Н – 6,82%, N – 2,33%.

С триэтиламиноом получили однородный порошок светло-кремового цвета с выходом 75±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 275°C начинается обугливание без изменения структуры. Найдено содержание: С – 43,79%, Н – 5,98%, N – 2,03%. Вычислено: С – 44,72%, Н – 6,33%, N – 1,80%.

С изопропиламиноом получили однородный порошок светло-кремового цвета с выходом 83±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 230°C начинается обугливание образца без из-

Таблица 1
Положение максимумов полос (см⁻¹) модифицированного пектина

Пектат натрия	Pect-COONH ₄	Преимущественные типы колебаний
3390	3400	n(OH) _C , n(H ₂ O)
	перекрывание 3000-3400	n(NH)
2900	2940	вазелиновое масло
2700	2718	n(OH) _C
1620	1630	n(C=O)
1450	1440	d _{as} (CH ₃) _E
1390	1400	n, d(C-OH) _A
1360	1360	d _s (CH ₃) _E
1310	1312	n(C-C)
1140	1140	n(C-O-C)
	1090	n(C-C, C-O) _K
1075	1075	n, d(C-OH) _C
995	1000	n(C-C, C-O) _K
945	950	g(OH) _C
890, 830, 800, 779, 715, 638	892, 830, 770, 725, 640	Пульсационные колебания пиранозных колец

Таблица 2

Положение максимумов полос (см⁻¹) модифицированного пектина

Пектин + диэтиламин	Пектин + триэтиламин	Пектин + трет-бутил-амин	Пектин + изопропил-амин	Преимущественные типы колебаний
3360	3375	3380	3380	n(OH) _C , n(H ₂ O)
перекрывание 3000-3400	перекрывание 3000-3400	перекрывание 3000-3400	перекрывание 3000-3400	n(NH)
2910	2900	2920	2920	вазелиновое масло
2830	2830	2840	2840	n(CH ₂)
2720	2700	2720	2720	n(OH) _C
1625	1620	1625	1630	n(C=O)
1490	1490	1510	1520	n _{as} (COO ⁻)
1445	1440	1450	1460	d _{as} (CH ₃) _E
1410	1400	1390	1400	n, d(C-OH) _A
1365	1360	1360	1375	d _s (CH ₃) _E
1310	1305	1310	1325	n(C-N)
1140	1140	1130	1150	n(C-O-C)
1085	1070	1085	1100	n(C-C, C-O) _K
1000	990	1005	1020	n(C-C, C-O) _K
950	950	950	970	g(OH) _C
890, 830, 770, 725, 640, 500	895, 830, 720, 610, 530	890, 830, 760, 722, 640, 535	910, 850, 790, 750, 650, 610, 530	Пульсационные колебания пиранозных колец

Таблица 3

Положение максимумов полос (см^{-1}) модифицированного пектина

Пектин + триэтанолламин	Пектин + диэтанолламин	Преимущественные типы колебаний
3375	3370	$n(\text{OH})_C, n(\text{H}_2\text{O})$
перекрывание 3000-3400	перекрывание 3000-3400	$n(\text{NH})$
2900	2900	вазелиновое масло
2720	2720	$n(\text{OH})_C$
1650		$n(\text{C}=\text{O})$
1625	1620	$d(\text{H}_2\text{O})$
1585	1590	
1450	1445	$d_{as}(\text{CH}_3)_E$
1360	1360	$d_s(\text{CH}_3)_E$
1315	1315	$n(\text{C}-\text{N})$
1205	1185	$d(\text{CH})_K, d(\text{OH})_C, d(\text{OH})_A$
1060	1060	$n, d(\text{C}-\text{OH})_C$
920	930	$g(\text{OH})_C$
890, 850, 820, 725, 675, 650, 520, 500	890, 855, 820, 720, 670, 645, 520, 505	Пульсационные колебания пиранозных колец

менения структуры.

Найдено содержание: С – 44,67%, Н – 6,42%, N – 2,97%. Вычислено: С – 44,18%, Н – 6,57%, N – 3,41%.

С третбутиламином получили однородный порошок светло-кремового цвета с выходом $73 \pm 2\%$. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 230°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 45,03%, Н – 6,34%, N – 2,76%. Вычислено: С – 44,93%, Н – 6,32%, N – 2,33%.

Положение максимумов полос модифицированного пектина приведено в таблице 2.

С триэтаноламином получили однородный порошок светло-кремового цвета с выходом $36 \pm 2\%$. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 230°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 43,79%,

Таблица 4

Положение максимумов полос (см^{-1}) модифицированного пектина

Пектин + пиридин	Пектин + пиперидин	Преимущественные типы колебаний
3390	3380	$n(\text{OH})_C, n(\text{H}_2\text{O})$
	перекрывание 3000-3400	$n(\text{NH})$
2910	2940	вазелиновое масло
2840	2840	$n(\text{CH}_2)$
2710	2720	$n(\text{OH})_C$
	2520	$n(\text{CH}_2)$
1650		$n(\text{C}=\text{N})$
1625	1625	$n(\text{C}=\text{O})$
1525		Плоскостные колебания скелета ($\text{C}=\text{C}$)
1440	1440	$d_{as}(\text{CH}_3)_E$
1360	1365	$d_s(\text{CH}_3)_E, d(\text{CH})_K$
1310	1320	$n(\text{C}-\text{N})$
1210		$d(\text{CH})_K, d(\text{OH})_C, d(\text{OH})_A$
1130	1130	$n(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1080	1090	$n, d(\text{C}-\text{OH})_C, n(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
1000	1000	$n(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
950	950	$g(\text{OH})_C$
890, 832, 750, 720, 685, 628, 500	890, 820, 780, 725, 640, 540, 500	Пульсационные колебания пиранозных колец

Н – 5,98%, N – 2,03%. Вычислено: С – 43,11%, Н – 7,18%, N – 2,19%.

С диэтаноламином получили плохо растирающееся парафинообразное вещество коричневого цвета с выходом $72 \pm 2\%$. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 220°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 46,8%, Н – 7,82%, N – 2,92%. Вычислено: С – 46,78%, Н – 7,48%, N – 3,05%.

Положение максимумов полос модифицированного пектина приведено в таблице 3.

С пиридином получили однородный порошок светло-кремового цвета с выходом $70 \pm 2\%$. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 235°C начинается обу-

гливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 47,03%, Н – 5,24%, N – 2,56%. Вычислено: С – 47,33%, Н – 5,33%, N – 3,25%.

С пиперидином получили однородный порошок кремового цвета с выходом 75%±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 210°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 45,37%, Н – 6,5%, N – 2,89%. Вычислено: С – 45,02%, Н – 6,69%, N – 2,88%. Положение максимумов полос модифицированного пектина приведено в таблице 4.

С диэтиланилином получили однородный порошок кремового цвета с выходом 77±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 240°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 52,34%, Н – 6,89%, N – 2,34%. Вычислено: С – 52,69%, Н – 6,90%, N – 2,49%.

С изопропиланилином получили однородный порошок кремового цвета с выходом 75±2%. Не имеет температуры плавления, при нагревании до 250°C начинается обугливание образца без изменения структуры. Найдено содержание: С – 52,03%, Н – 6,79%, N – 2,54%. Вычислено: С – 52,04%, Н – 6,84%, N – 2,68%. Положение максимумов полос модифицированного пектина приведено в таблице 5.

Как видно из приведенных спектров, каких-либо значительных изменений в молекулах модифицированных пектинов не наблюдается. Однако следует отметить, что во всех спектрах с аминами в районе 2800–3500 см⁻¹ присутствует очень широкая интенсивная полоса, обусловленная как валентными колебаниями N–H групп, так и колебаниями ν(OH), δ(H₂O).

Спектры полученных солей, за исключением солей с диэтиланилином и пиридином, не имеют полос в области 1720 см⁻¹, характеризующих колебание неионизированной карбоксильной группы галактуронового фрагмента пектина. Из этих данных можно сделать вывод, что с диэтиланилином и пиридином образование солевых структур происходит не по всем карбоксильным цен-

Таблица 5
Положение максимумов полос (см⁻¹) модифицированного пектина

Петин + диэтиланилин	Пектин + изопропиланилин	Преимущественные типы колебаний
3360	3370	n(OH) _C , n(H ₂ O)
перекрывание 3000-3400	перекрытие 3000-3400	n(NH)
2920	2920	вазелиновое масло
2840	2840	n(CH ₂)
2720	2720	n(OH) _C
1715	1720	n(C=O) _A
1650	1650	d(H ₂ O)
1622	1630	d(H ₂ O)
1510	1520	Плоскостные колебания скелета (C=C)
1440	1445	d _{as} (CH ₃) _E
1360	1370	d _s (CH ₃) _E , d(CH) _K
1310	1315	n(C-N)
1260	1260	d(CH) _K , d(OH) _C , d(OH) _A
1140	1150	n(C-O-C)
1090	1100	n, d(C-OH) _C , n(C-C, C-O) _K
1005	1000	n(C-C, C-O) _K
950	960	g(OH) _C
890, 830, 770, 722, 700, 640, 620, 500	890, 830, 775, 725, 690, 640, 620, 500	Пульсационные колебания пиранозных колец

трам. Часть центров остается свободными от взаимодействия.

Выделенный деминерализованный пектин в области 1600–1750 см⁻¹ имеет три полосы: 1625, 1650 и 1720 см⁻¹. При солеобразовании исчезает полоса 1720 см⁻¹ и появляется новая полоса при 1600 см⁻¹.

Вывод. На основании стабильности спектра в области 650–900 см⁻¹ для пектина и его солей можно утверждать, что введение в молекулу дополнительных групп не нарушает ⁴C₁-конформации пиранозных колец пектиновых веществ и α-конформации гликозидных связей.

Библиографический список

1. Хази́ев, Р.Ш. Изучение биологически активных веществ растений рода *Amaranthus* L./Р.Ш. Хази́ев//Дисс. канд. Биол. Наук. – Казань КГУ – 1993. – 20с.
2. Цепалева, О.В., Пектины растений вида *Amaranthus cruentus* / О.В. Цепалева, Н.А. Соснина, Е.Н. Офицеров и др. // Материалы I Междн. Симпозиума «Новые и нетрадиционные растения и перспективы их практического использования. – Пущино. – 1995. Т.1. – с.32
3. Офицеров, Е.Н. Углеводы амаранта и их практическое использование / Е.Н. Офицеров, В.И. Костин. Изд. РАН Уральское отд. Ульяновск, 2001. – 182с.
4. Химическая энциклопедия. 1992. - Т.3. - С.895-897.
5. 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.
6. Ильина, И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов. - Краснодар, 2001. – 312с.
7. Brigand, G. Insight into the structure of Pectic by High performance chromatographic methods /G. Brigand, A. Denis //Carbohydrate Polymers. - 1990. - V.12, N 1. - P.61-77.
8. 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.
9. 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.
10. Голубев, В.Н. Пектин: химия, технология, применение/ В.Н. Голубев, Н.П. Шелухина - Москва, 1995. - 317 с.
11. Михеева, Л.А. Получение и некоторые химические свойства пектинов растений рода амарант/Л.А. Михеева//Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - Ульяновск, 2001. 205 с.
12. Василенко, Ю.К., Кайшева Н.Ш., Компанцев В.А. и др. Сорбционные свойства пектиновых препаратов/ Ю.К. Василенко, Н.Ш. Кайшев, В.А. Компанцев и др. //Химико-фармацевтический журнал. - 1993. - С.44-46.

УДК 612.753:619

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЗАЩИТЫ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ У СВИНЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ВИТАМИНА А И БЕТА-КАРОТИНА

*Любин Николай Александрович, доктор биологических наук, профессор
Стеценко Ирина Игоревна, доктор биологических наук, профессор
Любина Екатерина Николаевна, кандидат биологических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Ульяновская ГСХА им. П.А. Столыпина»
432017 г. Ульяновск, бульвар Новый Венец, 1 тел. 8(8422)55-95-68*

Ключевые слова: свиноматки, питание, витамин А, бета-каротин, перекисное окисление липидов, антиоксидантная система защиты организма

В статье рассматривается влияние применения различных форм ретинола и бета-каротина на состояние антиоксидантной системы и интенсивность реакций перекисного окисления липидов в организме свиноматок и полученных от них поросят в разные физиологические периоды. Показано, что витамин А и его источники действуют как антиоксиданты в биологических системах, обеспечивая защитный эффект.