

## **ФИЗИКОХИМИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА N-ЗАМЕСТЕНИ АМИДИРАНИ ПЕКТИНИ**

*Антон Славов, Христо Крачанов*

*Университет по Хранителни Технологии, Катедра “Органична химия  
и микробиология”, Пловдив 4000, бул. “Марица”*

### **ABSTRACT**

Physicochemical characteristics – intrinsic and dynamic viscosity and foam-forming and foam-stabilizing properties of previously obtained N-substituted amidated pectins with degree of amidation from 3.3% to 23.4% have been investigated. In all cases treatment of the pectin with aminocompounds led to decrease of the viscosity. This is due to the chosen condition for carrying out the reaction of modification – elevated temperature and alkaline medium, which led to deesterification and depolymerization of the pectin macromolecule. The foam-forming and foam-stabilizing properties of the amidated pectins were pronounced in the case of pectins modified with n-butylamine.

### **УВОД**

Пектинът е хетерополизахарид, присъстващ в меристемната и паренхимната тъкан на растителната клетка на всички висши растения [1]. Пектин, пектинови киселини, пектинови вещества са наименования давани на разклонени кисели хетерополизахариди, заемащи междуклетъчното пространство като асоциати, заедно с други биополимери и едновременно участващи в изграждането на първичната клетъчна стена при растенията.

В предишна наша работа [2] бяха получени пектинови деривати, чрез модификация на ябълков пектин с различни аминосъединения. Представляваше интерес да се изследват някои физикохимични свойства на новополучените N-заместени амидирани пектини и да се провери влиянието на реакцията на амидиране и реакционните условия върху способността на пектините да образуват вискозни разтвори.

### **МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

Високоестерифициран ябълков пектин (степен на естерификация SE=65.6% и полиуронидно съдържание AUAC=70.3%) – продукт на “Пектин”, гр.Перник, България, бе използван за получаване на N-заместени амидирани пектини.

Получаването на N-заместените амидирани пектини и определянето на степента на амидиране(СА) и естерификация(СЕ) беше извършено съгласно [2].

Характеристичния вискозитет [ $\eta$ ] (intrinsic viscosity) и динамичният вискозитет на изследваните разтвори определяхме съгласно [3].

Определянето на пенообразуващата способност и плътността на пяната беше извършено по метода на Кафка [4].

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Деполимеризацията на главната верига се проявява чрез разкъсването на гликозидната връзка с помощта на реакцията на  $\beta$ -елиминиране и хидролиз, а за количествен показател на тези реакции използвахме характеристичния вискозитет [ $\eta$ ]. Протичането на  $\beta$ -елиминиране в алкална среда се разглежда като нежелан процес, водещ до разкъсването на пектиновата макромолекула, а с това и влошаване на желирните свойства.

При пектина деполимеризацията силно се забавя след протичане на деестерификацията. Полигалактуроновата киселина, която има само свободни карбоксилни групи, е доста стабилна при тези условия, защото при карбоксилния анион електронната плътност е равномерно разпределена между кислородните атоми и връзката C5–H5 се стабилизира.

Пектинът деградира и е нестабилен и в неутрална среда при повишена температура [5]. Когато цитрусов пектин със СЕ 70% се държи за 1 час в буфер с рН=6.8 то 6.3% от гликозидните връзки се разкъсват, а СЕ се понижава до 27%.

За да проверим поведението на карбоксилните, естерните и амидните групи, бяха извършени опити за определяне на характеристичния вискозитет.

**Таблица 1.** Характеристичен вискозитет на амидирани пектини

N	Условия на амидиране	( $\eta$ ), [dL.g <sup>-1</sup> ]	Добив, %
1.	Изходен ябълков пектин	2,39	-
2.	Пектин с лизин(4h, 40°C)	1,05	79
3.	Пектин с лизин(24h, 40°C)	0,89	78
4.	Пектин с лизин(4h, 90°C)	0,17	58
5.	Пектин с метилглицин(24h, 40°C)	1,02	80
6.	Пектин с метиламин (4h, 40°C)	0,76	81
7.	Пектин с метиламин (24h, 40°C)	0,61	78
8.	Пектин с 1,2-диаминоетан(4h, 40°C)	0,70	83
9.	Пектин с 1,2-диаминоетан (24h, 40°C)	0,54	79
10.	Пектин с гуанидин карбонат(24h, 40°C)	1,09	85
11.	Пектин с гуанидин карбонат (2h, 85°C)	0,25	73

Обработката на пектина с аминосъединенията води до намаляване на характеристичния вискозитет. Първостепенните фактори, влияещи върху деградацията на пектина са: температурата на средата – експерименти 2, 4 и експерименти 10, 11; и базичността на средата, която зависи от използваното за

модификация аминокъединение – експерименти 5, 7, 9, 10. В тази връзка използването на алифатни амини води до най-силна деполимеризация на пектина. По-мекки условия на обработка са тези при гуанидин карбонат, а най-малко е влиянието на аминокиселините.

Известно е, че пектина и някои негови деривати – етиламидопектини, етилпектини [3, 6] притежават добри пенообразуващи свойства и са използвани за получаване на впенени продукти от типа на замразени плодови кремове, млечно-плодови сладоледи и др.

Поради тази причина си поставихме за задача да изследваме пенообразуващите свойства и стабилността на получените пени на модифицираните ябълкови пектини. Изследвани бяха водни разтвори на производни на пектина със следните характеристики (таблица 2):

**Таблица 2.** Характеристика на модифицирани пектини

No	Аминокъединение	Условия	СА, %	AUAC, %	СЕ, %
1.	Изходен пектин	-	-	70,3	65,6
2.	D,L-лизин	4h, 40°C	5,9	67,9	47,5
3.	D,L-лизин	24h, 40°C	9,3	64,7	44,7
4.	1,2-диаминоетан	4h, 40°C	23,4	58,8	30,7
5.	1,2-диаминоетан	24h, 40°C	23,0	61,6	15,8
6.	Гуанидин карбонат	24h, 40°C	4,6	67,3	18,4
7.	Метиламин	4h, 40°C	21,3	66,4	5,3
8.	Метиламин	24h, 40°C	22,9	66,6	7,5
9.	n-Бутиламин	4h, 40°C	16,1	64,4	25,5
10.	n-Бутиламин	24h, 40°C	18,3	62,3	19,2
11.	t-Бутиламин	4h, 40°C	12,8	64,5	24,6
12.	t-Бутиламин	24h, 40°C	14,2	48,5	17,1

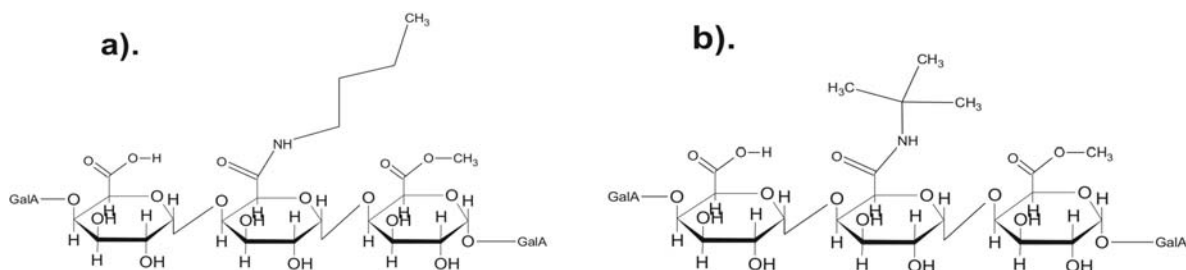
Представените в таблица 3 данни за пенообразуващата способност показват влиянието на модификацията на естерната група върху повърхностно активните свойства на пектина.

**Таблица 3.** Пенообразуваща (ПО) и пеностабилизиращи (ПС) способности

№ от табл. 2	Концентрация на амидопектина, %									
	0,3		0,7		1,0		1,5		2,0	
	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС	ПО	ПС
1.	4	-	9	-	11	-	10	-	6	-
2.	8	50	8	50	17	50	14	57	10	60
3.	6	66	12	50	14	57	10	80	10	60
4.	3	33	4	50	4	-	4	-	4	58
5.	-	-	-	-	4	50	8	25	10	40
6.	6	66	8	50	18	44	18	22	21	11
7.	6	33	4	-	6	66	8	55	8	50
8.	8	25	6	33	12	33	18	33	27	51
9.	14	29	18	33	20	40	32	66	41	58
10.	14	28	27	46	27	38	38	88	58	68
11.	-	-	10	33	10	33	12	45	12	40
12.	6	33	4	50	12	66	10	40	14	42

Можем да направим извод, че единствено пробите получени в резултат на взаимодействие на ябълков пектин с нормален бутиламин дават съществени стойности за пенообразуващата способност. Интерес представлява сравнението на амидните деривати, получени от *n*- и *t*-бутиламин – данните сочат, че само при производните на *n*-бутиламина показват пенообразуваща способност.

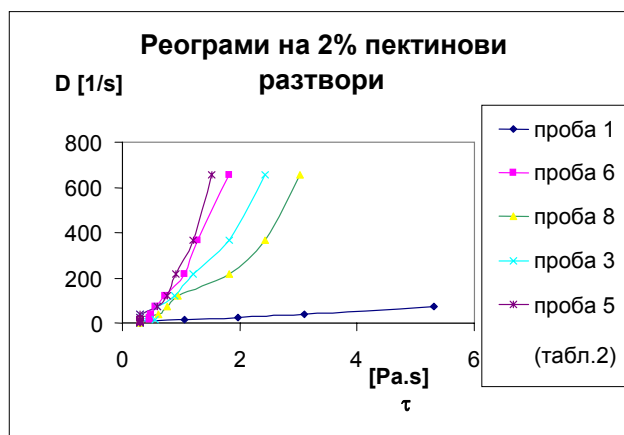
**Фигура 1.** Мономерно звено на галактуронова киселина, амидирана с: а). *n*-бутиламин и б). с *t*-бутиламин, в полимерната верига на рамногалактуронана.



Това може да се обясни с разликата в пространствената структура на двата верижни изомера, която води до създаване на области с неполярна (въглеродният радикал на амина) и полярна (хидроксидните групи от монозахаридния остатък) структура (в случая с 1-бутиламин), характерна за вещества с изразени повърхностно-активни свойства.

Подобен ефект наблюдават и Sinitsya и сътр. [7] при получаване на амидирани пектини, използвайки амини с права въглеродна верига. Те препоръчват тези деривати и по-специално *N*-октадецилпектинамид, като биоразградим, получаващ се от природно-достъпни суровини и евтин сорбент на неполярни съединения при обработка на отпадни води.

В общия случай стабилността на пяната се влияе от концентрацията на използвания пектинов разтвор, като най-добра стабилност се получава при концентрация 1.5%. Най-високи стойности за стабилността на пените се наблюдават при амидираните с лизин и 1-бутиламин деривати.



**Фигура 2.** Реограми на 2% пектинови *p*-ри.

От реограмите, показани на фиг. 2, можем да заключим, че с най-голям вискозитет е изходния ябълков пектин. Понижаването на вискозитета на изследваните модифицирани пектини се дължи на условията на провеждане на реакцията – температура 40°C и базичната среда, които водят до деестерификация и частична деполимеризация. С най-голяма вискозност от пектиновите деривати се характеризира проба № 8 – която е

получена при взаимодействие на ябълков пектин с метиламин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Voragen A.J., W.Pilnik, J.-F.Thibault, C.M.G.C.Renard, Pectins, in Food Polysaccharides and Their Application, (ed.) Alistair M. Stephen, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
2. Kratchanova M., A.Slavov, C.Kratchanov. Interaction of pectin with amino acids and other amino compounds in aqueous solution. Food Hydrocolloids,18, 677 (2004).
3. Денев, П. Получаване и характеристика на амидирани пектини. дисертация- Висш институт по хранително-вкусова промишленост, Пловдив, (2001).
4. Кафка Б.В.Технологический контрол кондитерского производства,М1956, 232
5. Albersheim P., H.Neukom, H.Deuel, Splitting of pectin chain molecules in neutral solutions. Arch.Biochem.&Biophys., 90, (1960), 46.
6. Крачанов Хр., В.Карагъзов – Технология за производство на млечно-плодов сладолед. Н.тр. на ВИХВП, т.ХХІХ, св.1, (1982), 49.
7. Sinitsya A, J.Čopíková, V.Prutyánov, S.Skoblya, V.Machovič, Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines,Carbohydrate Polymers,42,2000, 359.

