

УДК 577.114: 539.25+539.23

## ВПЛИВ РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩ НА ПЛІВКОУТВОРЕННЯ ПЕКТИНІВ

**М. Біленко, Є. Шелудько, В. Євдокименко, Т. Ткаченко, Д. Каменських,  
М. Аксиленко, В. Кашковський**

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,  
вул. Мурманська, 1, 02094 Київ, Україна  
e-mail: vay.77@ukr.net, ttv13ttv@gmail.com*

Шляхом водної та кислотно-сольової екстракції відповідної сировини одержано зразки цитрусового і яблучного пектинів. Проведено вискозиметричні дослідження та визначено характеристичну в'язкість, молекулярну масу водорозчинних пектинів. Обчислено параметри Хаггінса та вивчено структуру пектинів ІЧ-спектроскопією. Морфологію плівок досліджено за допомогою атомно-силової мікроскопії на субстраті, нанесеному на кварцове скло. Виявлено вплив різних середовищ на формування плівок й утворення різних структур – від глобул та стрижнів до окремих розгалужених макромолекул і розгорнутих молекулярних клубків.

*Ключові слова:* пектин, в'язкість, морфологія, плівка, атомно-силова мікроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.433>

### 1. Вступ

Пектини – полісахариди рослинного походження, що представляють велику групу серед природних біополімерів. У наш час пектини є об'єктами інтенсивних досліджень завдяки різноманітній фізіологічній активності, зокрема впливу на імунну систему. Для пектинів характерна можливість виявляти різноспрямовані властивості: протизапальні, радіопротекторні, вологоутримуючі, детоксикуючі, тому ці полімери активно вивчають у зв'язку із перспективою їх використання у різноманітних практичних напрямках [1–5].

Пектини умовно поділяють на високо- та низькоестерифіковані сполуки. Перші використовують у харчовій промисловості як згущувач, у хлібопекарському виробництві – для запобігання черствінню виробів, як емульгатор – у виробництві морозива, соусів, для стабілізації кисломолочних продуктів, під час консервування для запобігання корозії олов'яних консервних банок. Завдяки сорбуючим властивостям низькоестерифікованих пектинів їх широко застосовують у фармацевтичній галузі як важливі складові лікарських форм для забезпечення ефекту пролонгованої дії препаратів та підсилення їх терапевтичної дії. Також можливе їх застосування для технічних цілей: для шліхтування тканин, проклеювання паперу, як згущувачів у косметиці, у виробництві фарб та ін.

У наш час основними постачальниками пектинів у світі та на ринок України, зокрема, є – Herbstreith&Fox KG (Германія), Copenhagen pectin A.S. (Данія), New Foods Industry SPA (Італія), Obipectin A.G. (Швейцарія), Pomosin GmbH (Германія), Sara Dafa Associes (Франція) [6]. А це – значні валютні витрати. Тому залучення

вітчизняних традиційних та нетрадиційних видів сировинних ресурсів дало б змогу вирішити проблему їх ефективної переробки з метою отримання таких цінних продуктів як пектини.

Сьогодні не існує універсальних точних методів отримання пектинів із рослинних матеріалів, очистки від супутніх вуглеводів, тому їх будову остаточно не визначено. Проте існує чимало свідчень, що пектинові речовини – це колоїдний комплекс полісахаридів кислого характеру, які мають у своєму складі арабінани, галактани та пектинову кислоту. Молекулярна маса пектинів коливається від 3 000 до 300 000 [6].

З хімічної точки зору пектини це гетерополісахариди, головним вуглеводним блоком яких є полігалактуронова кислота із ланцюгів D-галактуронової кислоти в  $\alpha$ -піранозній формі, які зв'язані  $\alpha$ -1,4-глікозидним зв'язком. Наявність карбоксильних груп надає цьому біополімеру поліелектролітних властивостей, а також можливість хімічної модифікації таких макромолекул. У процесі росту рослин структура макромолекул пектинів постійно змінюється, що викликає додаткові труднощі у дослідженні взаємозв'язку “структура–біологічна активність”. Макромолекули пектинів містять як лінійні, так і розгалужені ланцюги. Для встановлення їх будови застосовують різні хімічні і фізико-хімічні методи. Серед останніх цікавим є атомно-силова мікроскопія, яка дає змогу вивчати незвичайну морфологію поверхні пектинових плівок та, навіть, ідентифікувати окремі лінійні макромолекули та їх розгалуження [7–14].

Для досліджень ми вибрали два модельні об'єкти, віджимки апельсину солодкого (*Citrus sinensis*) та яблук Слава переможцям (*Malus domestica* 'Slava Peremozhetsiam'). Питання вибору цих об'єктів є актуальним, оскільки вони є масовим продуктом для вживання населенням. У сегменті цитрусових фруктів апельсини є основним продуктом, їх частка у виробництві цитрусових 50 %. Виробництво і споживання апельсинів стабільно зростає, за останні три десятиліття воно збільшилося на 3,5 %. Експорт апельсинів за цей період зріс на 4,5 %. За даними Worldatlas, це сталося передусім завдяки поліпшенню доставки та низькій вартості упаковки. Лише 20 % цитрусових споживають у первинному вигляді – свіжими, решта використовують для приготування екстрактів і соків [15]. Фахівці Дослідної станції помології ім. Л. П. Смиренка Інституту садівництва України дослідили 57 сортів яблунь, вони визначили, які з них найкраще підходять для виготовлення соку. Дегустаційна оцінка яблучних соків показала, що найвищі смакові властивості притаманні сокам, які виготовлені з сортів: Слава переможцям (9,8 балів), Пепінка золотиста (9,7), Гетьманське (9,7), Айдаред (9,6), Флорина (4,5), Пламенне (9,3), Ювілейне МІС (9,2 балів). Ці сорти найбільш придатні для виробництва якісних сортових яблучних соків. [16]. Переробка відходів під час виробництва соків є актуальним завданням, а отримання продукту у вигляді пектинів є економічно виправданим напрямом.

Саме тому мета нашої праці – дослідження деяких властивостей яблучного та цитрусового пектинів, отриманих водною та кислотнo-сольовою екстракцією, і вивчення впливу різних середовищ на топографію поверхні пектинових плівок.

## 2. Матеріали та методика експерименту

На першому етапі виконання експерименту визначали вологість зразків рослинної сировини за ДСТУ 13496.3-92, зольність – за методом сухого озолення за температури 800–900 °С. Склад золи протопектинової фракції аналізували методом рентген-флуоресцентного аналізу аналізатором (EXPERT W1680).

Кількісне визначення пектинів у рослинній сировині передбачає попереднє переведення твердих пектинових речовин у розчинений стан [17]. Пектини із досліджуваної сировини отримували шляхом послідовної екстракції, по 60 хв кожна, різними розчинниками в умовах термічної ультразвукової обробки (не вище 50–55 °С). Перше виділення проводили 96 % етиловим спиртом, друге – водою, третє – розчином 3 % соляної кислоти, унаслідок чого отримали три фракції: спирто-, водорозчинну і кислоторозчинну [18]. Спирторозчинний екстракт містить суміш олігоцукрів: глюкозу, фруктозу, сахарозу, ксилозу, манозу, галактозу, арабінозу, рамнозу, глюкоолігосахариди, ксилоолігосахариди, арабіноолігосахариди, яблучну, лимонну та уронові кислоти. Спиртонерозчинний кубовий залишок містить глюкан, крохмаль, геміцелюлозу (полісахаридні похідні ксилози, маннози, галактози, арабінози, рамнози), нейтральні і кислоторозчинні волокна (в тім числі водо- і кислоторозчинний пектин), кислоторозчинний лігнін і кислотонерозчинні залишки [19]. Отримані фракції аналізували об'ємним методом за методикою С. Я. Раїка [20].

Інфрачервоний спектральний аналіз Фур'є із перетворенням (FTIR) зразків у діапазоні 4 000–400 см<sup>-1</sup> проводили за допомогою спектрофотометра марки IRAffinity-1S FTIR (Shimadzu, Japan), оснащеного Quest ATR Diamond GS-10800X (Specac, UK) у режимі неповного відбивання.

Значення характеристичної в'язкості полімерів визначено віскозиметричним методом із використанням віскозиметра Оствальда (Ø капілярів 0,63 та 0,73 мм) при 20 °С. Молекулярні маси розраховували за рівнянням Марка–Куна–Хаувінка [21].

Морфологію поверхні плівок пектинів оцінювали за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-206 (виробництво “Мікротестмашини”, м. Гомель, Білорусія) зі стандартним зондом CSC37 і жорсткістю консолі 0,3–0,6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/с і кроком 0,3 нм. Діапазон п'єзосканера становив 20x20 мкм. Зразки отримували нанесенням розчину пектину на кварцове скло з послідовним випаровуванням розчинника (вода, 0,3М розчин HCl). Інтерпретацію одержаних даних проводили відповідно до програми обробки, візуалізації та аналізу Surface View.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Визначено, що вологість досліджуваної сировини становить близько 16 % мас., а зольність – близько 3 % мас. (табл. 1). Як свідчать дані рентгено-спектрального флуоресцентного аналізу, основними компонентами досліджуваних зольних залишків протопектинової фракції є оксиди калію та кальцію, вміст яких становить ~45 та ~38 %, відповідно (табл. 2).

У рослинах пектинові речовини містяться у вигляді розчинної пектинової кислоти, пектатів – кальцієвих, калієвих і магнієвих солей цієї кислоти, нерозчинного протопектину, який є сполукою метоксильованої полігалактуронової кислоти з галактанами та арабінами клітинних стінок. Результати досліджень з виділення пектинів у різних середовищах наведено в табл. 3.

Таблиця 1

Склад вихідної сировини

Table 1

Composition of the raw materials

| Вихідна сировина    | Вологість (%) | Суша речовина (%) | Зольність               |                       |
|---------------------|---------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|
|                     |               |                   | Неорганічна частина (%) | Органічна частина (%) |
| Віджимки яблук      | 15,34         | 84,66             | 2,26                    | 97,74                 |
| Віджимки апельсинів | 16,35         | 83,65             | 3,66                    | 96,34                 |

Таблиця 2

XRF аналіз зольного залишку вихідної сировини

Table 2

XRF data of the raw materials ash

| Формула                        | Масова частка, % (цитрус) | Масова частка, % (яблуко) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>CaO</b>                     | <b>37,681</b>             | <b>6,557</b>              |
| Cl                             | 2,366                     | 1,805                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,091                     | 0,275                     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>          | <b>44,919</b>             | <b>65,172</b>             |
| MgO                            | 5,849                     | 12,451                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 4,897                     | 11,951                    |
| SO <sub>2</sub>                | 1,318                     | 0,795                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 2,773                     | 0,886                     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,091                     | 0,108                     |

Таблиця 3

Вміст пектину у досліджених зразках, % на суху масу

Table 3

Pectin content in the test specimens, % dry solid matter

| Зразки            | Пектин, %, у перерахунку на Са-пектат |                                       |                  |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
|                   | Гідратопектин (водорозчинна фракція)  | Протопектин (кислоторозчинна фракція) | Загальний пектин |
| Шкірки яблук      | 6,58                                  | 16,3                                  | 22,88            |
| Шкірки апельсинів | 4,35                                  | 25,7                                  | 30,05            |

В ІЧ-спектрах водорозчинних пектинів наявні смуги поглинання при 1 014, 1 028 см<sup>-1</sup>, які відповідають кільцевим коливанням піранозного циклу та фрагмента С-О піранозного кільця, відповідно (рис. 1, а, б, криві 1). Для кислоторозчинних пектинів цим коливанням відповідають смуги при 1 007 та 1 060 см<sup>-1</sup> (рис. 1, а, б, криві 2). Характерною ознакою водорозчинних пектинів є наявність смуг поглинання, які відповідають симетричним та антисиметричним коливанням іонізованої карбоксильної групи при 1 400 та 1 600 см<sup>-1</sup> та при 1 750 см<sup>-1</sup>, які характерні для карбонілу естерифікованої групи (рис. 1, а, б, криві 1). Смуги поглинання при 2 908 см<sup>-1</sup> відповідають валентним коливанням С-Н; 914 та 1 228 см<sup>-1</sup> – деформаційним коливанням δ ОН, а 1 250 см<sup>-1</sup> – валентним коливанням С-О. Широка смуга при 3 200–3 400 см<sup>-1</sup> належить до валентних коливань асоційованих ОН-груп. Характерною особливістю кислоторозчинного пектину (рис. 1, а, б, криві 2) є, по-перше, смуга поглинання при

1 700 см<sup>-1</sup>, яка характеризує коливання C=O у неіонізованій карбоксильній групі, а, по-друге, наявність широкої смуги при 2 800–3 500 см<sup>-1</sup>, яка характеризує валентні коливання асоційованих OH-груп, ускладнена піками при 3 050 та 3 150 см<sup>-1</sup>. Інші смуги поглинання практично збігаються зі смугами для водорозчинного пектину (рис. 1, а, б, криві 1) [22, 23].

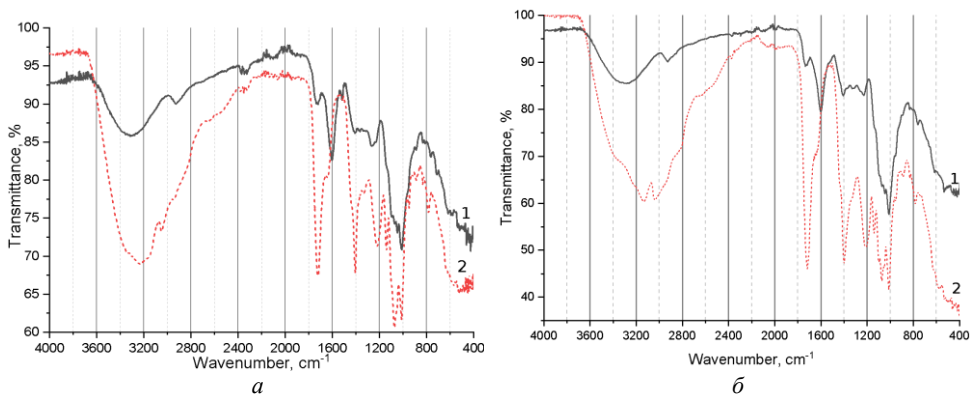


Рис. 1. ІЧ-спектри водо- (1) та кислоторозчинних (2) пектинів, одержаних з апельсинових (а) і яблучних (б) шкірок  
 Fig. 1. FTIR-ATR spectra of the water (1) and acid soluble (2) pectin obtained from the orange (a) and apple (b) peels

В'язкісні характеристики для обох видів пектинів визначено віскозиметричним методом. З рівняння Марка–Куна–Хаувінка  $[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha}$ , де  $K_{\eta}$  та  $\alpha$  – константи, характерні для системи пектин–розчинник ( $K_{\eta} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha = 1,22$ ), визначено середньов'язкісні молекулярні маси водорозчинних пектинів. Для цитрусового пектину молекулярна маса дорівнює 11,59 kDa, для яблучного – 8,35 kDa. З рівняння Хагінса  $\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$ , де  $\eta_{sp}/c$  – наведена в'язкість;  $c$  – концентрація, визначено  $k'$  – параметр Хагінса, який характеризує взаємодію полімер–розчинник. Більш коректне значення характеристичної в'язкості визначено за рівнянням Фуосса–Міда, яке пов'язує наведену логарифмічну відносну в'язкість із характеристичною в'язкістю та концентрацією:

$$\frac{\ln \eta_{відн.}}{c} = [\eta] + \left( k' - \frac{1}{2} \right) [\eta]^2 c$$

На рис. 2 (а, б) зображено залежності наведеної в'язкості та наведеної логарифмічної відносної в'язкості від концентрації водних розчинів цитрусового та яблучного пектинів. Значення  $[\eta]$  становить 1,0 та 0,67 дл/г, відповідно, для цитрусового та яблучного пектинів.

Константи Хагінса дорівнюють –0,7 та 1,2, відповідно. Для цитрусового пектину характерне збільшення наведеної в'язкості із розбавленням розчину, що є проявленням поліелектролітного ефекту. Між іонізованими у воді карбоксильними групами виникає електростатичне відштовхування, що призводить до набухання полімерного клубка (розкручування клубків зі збільшенням їх лінійних розмірів). Розбавлення розчину зменшує ступінь екранування заряду полііона пектину, отже, макроланцюги розкручуються. Як наслідок, значення  $[\eta]$  збільшується, оскільки

характеристична в'язкість є мірою ефективного гідродинамічного питомого об'єму і зв'язана із параметром набрякання  $\alpha$  таким рівнянням:

$$[\eta] = \Phi_o \cdot (\bar{h}_o^2)^{1/2} \cdot \alpha^3 / M,$$

де  $\Phi_o$  – коефіцієнт Флорі, який характеризує гідродинамічну взаємодію у ланцюгах;  $(\bar{h}_o^2)^{1/2}$  – незбурені розміри клубка в  $\theta$  розчиннику;  $\alpha$  – параметр набухання;  $M$  – молекулярна маса [21].

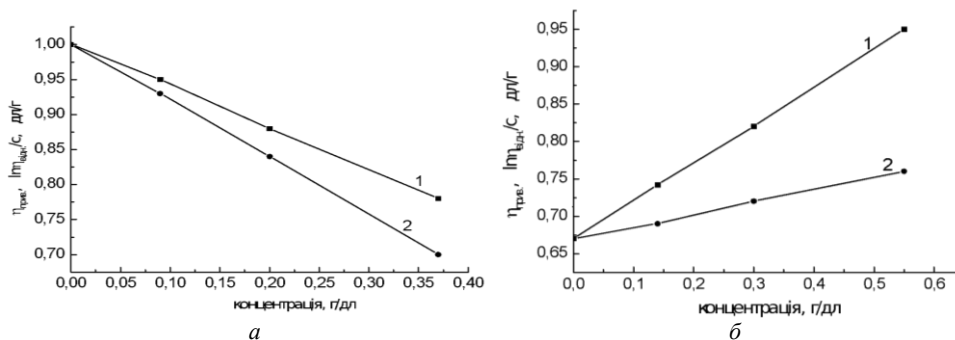


Рис. 2. Залежності наведеної в'язкості (1) та наведеної логарифмічної відносної в'язкості (2) від концентрації водних розчинів цитрусового (а) та яблучного (б) пектинів  
 Fig. 2. Dependence of reduced viscosity (1) and reduced logarithmic relative viscosity (2) on aqueous solutions strength of the orange (a) and apple (b) pectins

Від'ємне значення параметра Хаггінса для цитрусового пектину свідчить про більшу взаємодію полімеру із розчинником, тобто вода є “добрим” розчинником для цього пектину. Для яблучного пектину константа Хаггінса набагато більша (1, 2), що свідчить про погіршення якості розчинника, тобто розчинник у меншій мірі взаємодіє із полімером, його спорідненість до полімеру мала. Це обумовлює зростання випадкових контактів макромолекул, стиснення клубків і зниження  $[\eta]$ .

На рис. 3 зображено топографію поверхонь, утворених пектинами після випаровування розчинника на склі.

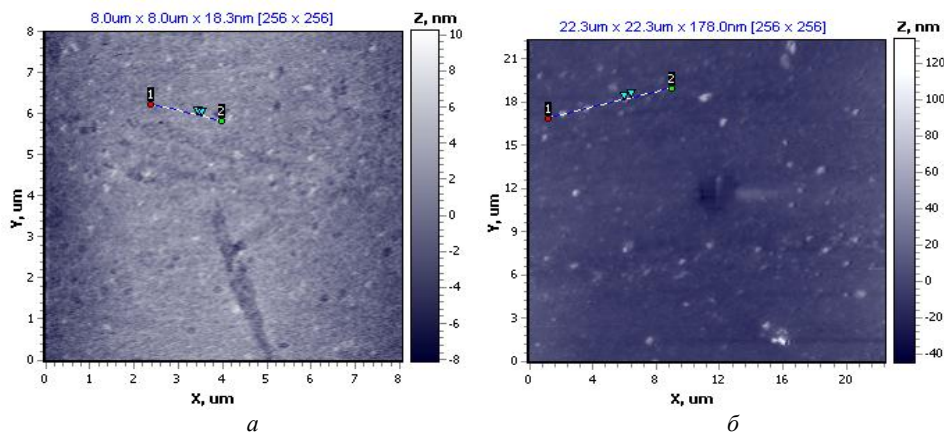


Рис. 3. Двомірне (2D) зображення топографії поверхонь пектинів цитрусового (а) та яблучного (б) із лініями перетину 1–2  
 Fig. 3. Two-dimensional (2D) image of the orange (a) and apple (b) pectin's surface topography with intersection line 1–2

Для поверхонь обох пектинів характерні окремі глобули, або сферичні частинки розміром від 3,7–5,9 нм (цитрусовий пектин) до 40,3–52,2 нм (яблучний пектин). У водному розчині проявляється більша взаємодія між молекулами яблучного пектину, ніж їхня взаємодія із розчинником ( $k'=1,2$ ). Це приводить до збільшення розміру частинок (рис. 4), про що свідчать профілі ліній відповідних перетинів.

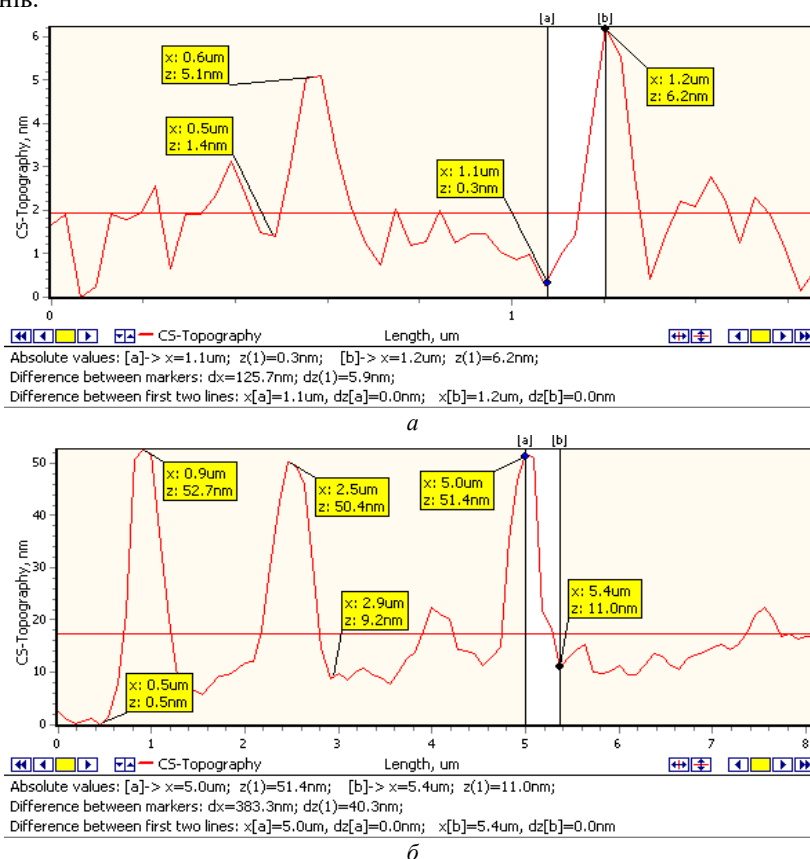


Рис. 4. Профілі ліній перетину 1–2 поверхонь цитрусового (а) та яблучного (б) пектинів  
 Fig. 4. Intersection line 1–2 profile of the orange (a) and apple (b) pectin's surface

Додавання води зменшує ступінь екранування зарядів протионами і ланцюги поліелектроліту ефективно розгортаються, що сприяє збільшенню характеристичної в'язкості і, відповідно, лінійних розмірів макромолекул. За повної іонізації характеристична в'язкість може збільшитися до двох разів, що відповідає збільшенню лінійних розмірів клубка у 5–6 разів. Після розбавлення водою внаслідок поліелектролітного набухання розміри частинок збільшуються до 4,8–17,5 нм (цитрусовий пектин). Інша картина простежується для яблучного пектину після розбавлення. На рис. 5 наведено зображення поверхонь плівок яблучного пектину після розбавлення. Поряд із окремими частинками з середнім розміром 5,1–11,5 нм утворюються фрагменти асоційованих полімерів із розгалуженнями (а), а також розгорнуті клубки (б) внаслідок поліелектролітного набухання.

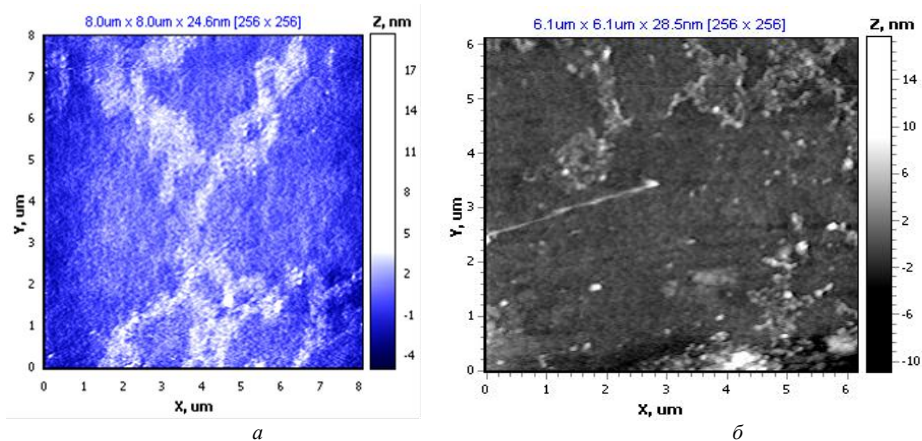


Рис. 5. Двомірне (2D) зображення топографії поверхонь яблучного пектину після розбавлення. Асоційовані макромолекули з боковими відгалуженнями (а). Розгорнуті клубки після поліелектролітного набухання (б)  
Fig. 5. Two-dimensional (2D) image of the apple pectin's surface topography after dilution. Associated macromolecules with lateral branching (a). Flared-out balls after polyelectrolytic swelling (b)

У кислому середовищі (0,3М НСІ) іонізація карбоксильних груп пригнічується. Це призводить до зменшення товщини дифузійного шару та його потенціалу і, як наслідок, сприяє агрегації частинок. Іоногенні групи завдяки водневим зв'язкам (карбоксил–карбоксил, карбоксил–гідроксил) утворюють внутрішньо- та міжланцюгову вулканізаційну сітку. Такий ефект сприяє згортанню ланцюгів у стійку згорнуту конфігурацію. Коли поліелектролітний ефект не проявляється, параметр Хаггінса зростає з погіршенням якості розчинника, який виявляє меншу спорідненість до полімеру, що сприяє міжмолекулярним контактам.

На рис. 6 (а, б) зображено залежності наведеної в'язкості та наведеної логарифмічної відносної в'язкості від концентрації кислотних розчинів цитрусового та яблучного пектинів. Значення  $[\eta]$  становить 1,7 та 3,1 дл/г, відповідно, для цитрусового та яблучного пектинів.

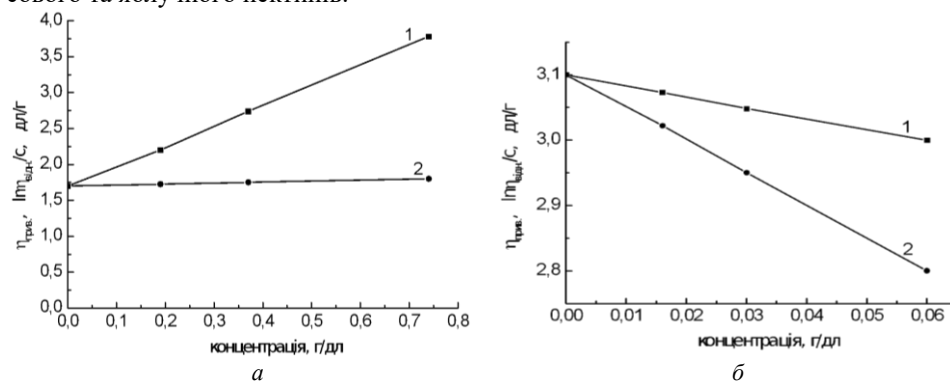


Рис. 6. Залежності приведенної в'язкості (1) та приведенної логарифмічної відносної в'язкості (2) від концентрації кислотних (0,3М НСІ) розчинів цитрусового (а) та яблучного (б) пектинів  
Fig. 6. Dependence of reduced viscosity (1) and reduced logarithmic relative viscosity (2) on acid solutions concentration (0,3M HCl) of the orange (a) and apple (b) peels



Параметри Хаггінса для цитрусового та яблучного пектинів для кислотних розчинів становлять, відповідно, 1,0 та  $-0,21$ . Ці дані свідчать про те, що в кислотному середовищі взаємодія розчинника із макромолекулами яблучного пектину буде ефективною, а для цитрусового будуть переважати контакти між макромолекулами.

Як уже було зазначено, за зменшення рН середовища іонізація карбоксильних груп пектинів пригнічується, що сприяє утворенню різноманітних асоціатів завдяки виникненню водневих зв'язків між іоногенними групами. Це можуть бути агрегати сітчастих структур, кільця, розгалужені молекули, стрижні, сегментні палички, диски і т. ін.

На рис. 7 зображено поверхні цитрусового пектину, отриманого із кислотного розчину. Розглянемо, як впливають умови одержання зразків на зміну топографії поверхонь плівок пектинів. Варто відмітити таку особливість при нанесенні розчину на скло. Під час випаровування розчинника утворюються концентричні шари, прозорість яких зменшується від зовнішнього до центрального. На рис. 7, а бачимо, що на зовнішньому колі утворюються паличкоподібні агрегати. Наприклад, розміри одного із агрегатів (перетин 1–2) становлять: довжина – 1,2 мкм; ширина – 350 нм; висота – 47,7 нм.

На рис. 7, б (центр краплі) зображено молекули пектину, які утворюють асоціати у вигляді стриженькових агрегатів: довжина – 1,1 мкм; висота – від 18,6 до 21,9 нм; ширина – 491,76 нм. При розбавленні вихідного розчину у п'ять разів у центрі краплі фіксується чітка глобулярна сфероподібна структура з висотою елементів від 432,9 до 456,8 нм (рис. 7, в). При нанесенні більшої кількості крапель (наприклад, 8) макромолекули зовнішнього прозорого кільця об'єднуються в асоціати еліпсоподібної форми (рис. 7, з). Довжина великої осі становить від 2,2 до 2,3 нм, малої – від 432,9 до 456,8 нм. Причому у центрі краплі простежуються скупчення глобул у суцільне “виноградне” гроно (рис. 7, д). На рис. 7, е наведено 2D зображення поверхні після випаровування розчину (3М НСІ) яблучного пектину. У цьому випадку теж утворюються агрегати різних розмірів: від 56,9–112,3 до 270,1–331,8 нм.

Наведені приклади доводять, що у кислому середовищі проявляється сильна асоціація макромолекул пектинів, яка є результатом реалізації міжмолекулярних водневих зв'язків. Це призводить до утворення різноманітних структур: стриженькових агрегатів, глобул та асоціатів різної форми.

#### 4. Висновки

1. Шляхом екстракції цитрусової та яблучної сировини водою можна одержати пектини із характеристичною в'язкістю 1,0 та 0,67 дЛ/г, відповідно. Екстракція кислотно-сольовим методом приводить до більш високомолекулярних зразків із характеристичною в'язкістю 1,7 дЛ/г (цитрусовий пектин) та 3,1 дЛ/г (яблучний пектин).
2. Розрахунки за віскозиметричними даними свідчать про те, що у пектинів у водних розчинах проявляється сумісність із розчинником, тоді як у кислотних розчинах більша вірогідність контактів макромолекул між собою з утворенням асоціатів.
3. Зміна середовища при нанесенні плівок із розчинів впливає на формування морфології поверхні з утворенням різних структур: від макромолекулярних клубків до різноманітних асоціатів.

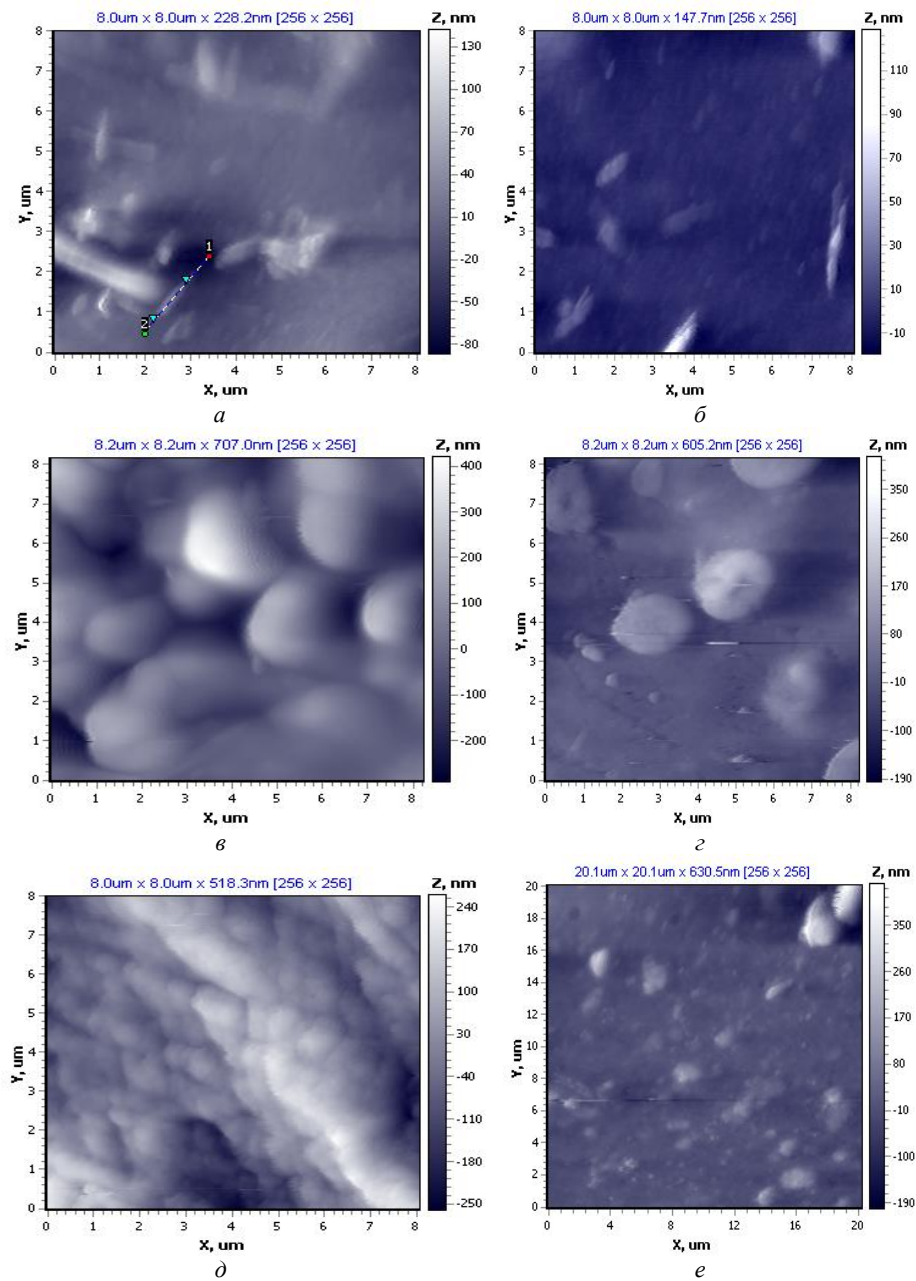


Рис. 7. Зображення морфології поверхонь (2D) цитрусового пектину залежно від способу нанесення на предметне скло АСМ: *a* – зовнішнє коло; *б* – центр краплі; *в* – розбавлення розчину у 5 разів (центр краплі); нанесення 8 крапель – зовнішнє кільце (*г*) та центр краплі (*д*). Яблучний пектин (3М НСІ) – *е*

Fig. 7. Surface topography images (2D) of the orange pectin depending on the way of deposition on the slide: *a* – external circuit; *б* – drop centre; *в* – solution dilution in 5 time (drop centre); 8 drops deposition – external circuit (*г*) and drop centre (*д*). Apple pectin (3M HCl) – *е*

1. *Ovodov Yu. S.* Current information about pectin substances // *Bioorg. khim.* 2009. Vol. 35, No. 3. P. 293–310 (in Russian).
2. *Hileuskaya K., Kraskouski A., Agabekov V.* Formation and Properties of LBL Films Based on Pectin and Nanocomposite of Pectin–Ag // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2018. Vol. 54, No. 1. P. 27–32.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205118010070>
3. *Sundarrajl A. A., Ranganathan T. V.* A Review – Pectin from Agro and Industrial Waste // *Int. J. of Appl. Environm. Sci.* 2017. Vol. 12, No. 10. P. 1777–1801.
4. *Charharbadhi E., Khodaiyen F., Hosseini S. S.* Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source // *Carbohydr. Polym.,* 2017. Vol. 173. P. 107–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.047>
5. *Быков Д. Е., Макарова Н. В., Демидова А. В. и др.* Использование пектина в качестве компонента комбинированной съедобной плёнки // *Food Processing: Techniques and Technology.* 2017. Vol. 46, No. 43. P. 23–28.
6. *Efremov A. A., Kondratiuk T. A.* Isolation of pectin from non-traditional plant raw materials and its use in confectionery production // *The Chemistry of plant raw materials.* 2008. No. 4. P. 171–176 (in Russian).
7. *Round A. N., MacDougall A. J., Ring S. G., Morris V. J.* Unexpected branching in pectin observed by atomic force microscopy // *Carbohydr. Res.* 1997. Vol. 303. P. 251–253. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(97\)00175-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00175-4)
8. *Round A. N., Rigby N. M., MacDougall A. J., Ring S. G., Morris V. J.* Investigating the nature of branching in pectin by atomic force microscopy and carbohydrate analysis // *Carbohydr. Res.* 2001. Vol. 331(3). P. 337–342.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00039-8)
9. *Ovodova R. G., Popov S. V., Bushneva O. A., Golovchenko V. V., Chizhov A. O., Klinov D. V., and Ovodov Yu. S.* Backbone of Comaruman, a Pectin from the Marsh Cinquefoil *Comarum palustre* L. // *Biochemistry (Moscow).* 2006. Vol. 71, No. 5. P. 538–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0006297906050117>
10. *Artigas M. A., Reichert C., Trujillo L. S. et al.* Protein / Polysacchride Complexes to Stabilize Decane-in-Water Nanoemulsions // *Food Biophysics.* 2020. P. 446. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09622-x>
11. *Morris V. J., Woodward N. C., Gunning A. P.* Atomic force microscopy as a nanoscience tool in rational food design // *J. Sci. Food Agric.* 2011. Vol. 91. P. 2117–2125.
12. *Stetco A., Merschrod E. F.* Supramolecular structure and anomer-selective formation of polyglucuronic acid // *Polym. Int.* 2013. Vol. 62(5). P. 804–810.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.4367>
13. *Gromer A., Kirby A. R., Gunning A. P., Morris V. J.* Interfacial Structure of Sugar Beet Pectin Studied by Atomic Force Microscopy // *Langmuir.* 2009. Vol. 25(14). P. 8012–8018. DOI: <https://doi.org/10.1021/la900483z>
14. *Murayama D., Ando D., Ikeda S.* Surfactant-Induced Competitive Displacement of Potato Pectin–Protein Conjugate from the Air–Water Interface // *J. Agric. Food Chem.* 2019. Vol. 67(29). P. 8197–8204. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01773>
15. <https://agrotimes.ua/article/rinok-importnih-plodiv> (in Ukrainian)
16. <https://www.pro-of.com.ua/krashhi-sorti-dlya-virobnictva-yabluchnogo-soku>
17. *Aver'ianova E. V., Mitrofanov R. Iu.* Pectin. Preparation and Properties. Guidelines for laboratory work. Biisk: Alt. state tech. univ., 2006. 44 p. (in Russian).
18. *Pleshkov B. N.* Workshop on plant biochemistry. Moscow: Kolos, 1985. P. 119–122. (in Russian).

19. Gullon B., Falque E., Alonso J., Parajo J. Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative application in food industries // Food Technol. Biotechnol. 2007. Vol. 45, No. 4. P. 426–433.
20. Ermakov A. I. (Ed.) Methods of biochemical research of plants. Leningrad: Kolos, 1972. 457 p. (in Russian).
21. Tsvetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel' S. Ya. Structure of macromolecules in solutions. Moscow: Nauka, 1964. 720 p. (in Russian).
22. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Wiley: New York, 1958. 433 p.
23. Tarasevich B. N. IR-spectra of the main classes of organic: Reference materials. Moscow: MSU, 2012. 55 p. (in Russian).

### INFLUENCE OF DIFFERENT AGENT ON THE PECTINS FILM –FORMATION

**M. Bilenko, Y. Sheludko, V. Yevdokymenko, T. Tkachenko, D. Kamenskyh,  
M. Aksylenko, V. Kashkovsky**

*V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry  
and Petrochemistry of the NAS of Ukraine,  
Murmanskaya Str., 1, 02094 Kyiv, Ukraine  
e-mail: vay.77@ukr.net, ttv13ttv@gmail.com*

Pectin is a valuable natural raw material for wide application in a number of industries such as food, pharmaceutical and cosmetic. Production of pectin in the world reaches 28–30 thousand tons/year. A third of the world's production is pectin of apple origin, the rest – citrus.

Samples of citrus and apple pectins were obtained by water and acid-salt extraction of the corresponding raw material: hydratopectin – 6.58 and 4.35 %, protopectin – 16.3 and 25.7 %, respectively. Viscosity characteristics were determined by the viscosimetric method, where the characteristic viscosity is 1.0 and 0.67 dl/g for aqueous solutions of citrus and apple pectins, and for acid-soluble pectins, 1.7 and 3.1 dl/g, respectively. From the Mark-Kuhn-Hauwink equation, medium-binding molecular weights of water-soluble pectins were determined: citrus – 11.59 kDa, and apple – 8.35 kDa. The structure of water- and acid-soluble pectins by the FTIR spectroscopy method was studied. The morphology of the films was investigated using atomic force microscopy on a quartz slide. The influence of different media on the formation of films and the formation of various structures – from globules and rods to separate branched macromolecules and deployed molecular balls has been revealed. The surface of water-soluble pectin is characterised by a globular structure with the inclusion of individual spherical nanoparticles (3.7–3.9 nm). Since the macromolecules of pectin have an electric charge on the surface, it prevents their coagulation. In the acidic medium, the thickness of the diffusion layer decreases and the height of its potential, which facilitates the aggregation of particles. The rod-shaped aggregates are made up to 12.2 microns in length, up to 350 in width and up to 47.7 nm in height, and elongated rods form a tightly packed oriented structure with the inclusion of individual particles up to 1.1 microns in length and up to 21.9 nm in height. When decreasing the concentration of the solution (5-fold dilution), the system density decreases. There are individual nanoparticles of round form of pectin with diameters from 4.8 to 11.6 nm, while the dilution of acid-soluble pectin shows distinct individual globules with a height of 140.5 to 209.0 nm and a length up to 2.2  $\mu\text{m}$  along with densely packed globular structures of a large size up to 450 nm, which is characteristic for multilayer structures.

Thus, depending on the conditions for the isolation of pectin and the medium pH regulation, it is possible to effectively influence the structure formation of pectins macromolecules, which in turn opens the possibility of more rational application.

*Keywords:* pectin, viscosity, morphology, film, atomic force microscopy.

Стаття надійшла до редколегії 03.06.2019  
Прийнята до друку 19.02.2020