

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 11 (77). 2025. № 2. С. 325–332.

УДК 5912.133.1:664

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-2-325-332

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ КИЗИЛА (*CORNUS MAS L.*) КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ПЕКТИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КРЫМ

Брановицкая Т. Ю., Калиновская Т. В., Калинина В. А.

*Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь,
Республика Крым, Российская Федерация
E-mail: kalinovskaya_88@mail.ru*

В статье приведены результаты исследования качественных и количественных характеристик пектиновых веществ плодов кизила, выращенного в почвенно-климатических условиях крымского полуострова. Определено количество выделенного водорастворимого пектина из кизила и составляет 1,2–1,3 % к массе сухих веществ. В количественном соотношении пектинов этерифицированных молекулярных структур больше 50 %, порядка 65,0–67,0 %, что дает возможность отнести исследуемое сырье к источнику высокоэтерифицированных гидратопектинов. В результате исследований установлено, что с учетом высокого содержания метоксильных групп (6,5–6,8 %) и низкого ацетильных групп (0,3 %) гидратопектин, выделенный из плодов кизила, обладает хорошей способностью к студнеобразованию. Полученные исследования дают возможность определить функционально-технологические свойства гидратопектинов и указывают на перспективность использования плодов кизила как ценного местного пектиносодержащего сырья.

Ключевые слова: кизил, гидратопектин, аналитические характеристики, кондуктометрическое титрование.

ВВЕДЕНИЕ

Кизил мужской (*Cornus mas L.*) издавна известен как плодое растение с ценными лекарственными свойствами. Еще в тибетской медицине и народной медицине Китая плоды, кору и листья кизила использовали в различных лекарственных рецептах [1].

В литературных источниках указывается, что во время археологических раскопок в Крыму на территории древних поселений Херсонеса были найдены семена плодов кизила, находка датирована X – VIII веками до нашей эры.

Кизил является древним плодовым, ценным пищевым, лекарственным, почвозащитным и декоративным растением, нетребовательным к условиям произрастания. *Cornus mas L.* является одним из самых распространенных в

Республике Крым дикорастущих растений, а также выращивается в садах, введен в культуру и его плоды относятся к любимым местными жителями. Кизил считается ценной культурой для современного безопасного садоводства, поскольку его отличительной особенностью является высокая устойчивость к вредителям и болезням.

В Российской Федерации культура кизила изучена слабо, в основном исследования касаются выращивания данной культуры и его лечебных свойств. Известно, что все части растения кизила содержат комплекс биологически активных компонентов – витаминов, макро- и микроэлементов, полифенольных соединений, пектиновых веществ. Ограниченность данных о химическом составе плодов кизила доказывает необходимость изучения их пищевой ценности и является актуальной.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пектиновые вещества являются одними из важных функционально-технологических ингредиентов для пищевой промышленности [2].

Цель исследования – определение качественного и количественного состава пектиновых веществ плодов кизила, выращенного в почвенно-климатических условиях крымского полуострова для подтверждения их промышленной ценности для производства пектинопродуктов.

Объектом исследований был кизил (*Cornus mas* L.) двух сортов Крымский и Азовский. Сбор кизила производился в период зрелости в Симферопольском районе Республики Крым.

Количественный и качественный анализ пектинов сырья кизила осуществляли стандартизированным методом кондуктометрического титрования. Данный метод основан на титровании щелочью предварительно выделенного гидратопектина из средней пробы измельченных гидролизованных плодов. В результате кондуктометрического титрования определяли содержание карбоксильных групп – свободных и этерифицированных [3].

Методика определения следующая: в колбы объемом 250 см³ помещали навески подготовленных проб измельченных плодов кизила по 50 г, добавляли 100 см³ воды дистиллированной температурой 60 °С. Колбы встряхивали 30 минут, экстракт отделяли на центрифуге.

Для определения суммы пектиновых веществ (протопектина и гидратопектина) проводили кислотный гидролиз. Для выделения гидратопектина из протопектина навеску заливали раствором соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/дм³ объемом 100 см³, нагревали при температуре 90 °С в течении 30 минут. Полученный гидролизат переносили в мерную пробирку на 200 см³, выдержали 90 минут, центрифугировали. Затем к экстракту добавили двойное количество спиртово-кислотной смеси, перемешали и выдерживали 90 минут.

Полученный осадок отфильтровали, промыли этанолом с соляной кислотой, затем только спиртом. Осадок высушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Количество гидратопектина и протопектина вычисляли по разности общего содержания пектина.

Осадок растворяли в воде с температурой 60 °С, охлаждали, добавляли индикатор Хинтона, титровали раствором щелочи NaOH концентрацией 0,05 моль/дм³. Эквивалентную точку определяли при изменении цвета с желтого в малиновый. По количеству реагента, потраченного на титрование, определяли количество свободных карбокси-групп, их содержание (Kс, %) рассчитывали по формуле 1:

$$Kc = \frac{a}{G_1} \cdot 0,45 \quad (1),$$

где а – количество реагента (щелочи), пошедшей на титрование, см³;

G₁ – навеска пектиновых веществ, г.

К полученному раствору добавляли 20 см³ раствора щелочи (NaOH) концентрацией 0,01 моль/дм³, выдерживали 30 мин, добавляли соляную кислоту (HCl) концентрацией 0,01 моль/дм³, титровали раствором щелочи (NaOH) 0,05 моль/дм³. Результат второго титрования пропорционален количеству этерифицированных карбоксильных групп.

После определения свободных карбоксильных групп к раствору добавляли 10 см³ щелочи (NaOH) концентрацией 0,05 моль/дм³. Колбу, закрытую пробкой, выдерживали 2 часа в обычных условиях для проведения процесса гидролиза. Определение количества метакселированных карбоксильных групп заключалось добавлением к полученному раствору 10 см³ соляной кислоты (HCl) концентрацией 0,05 моль/дм³ и титрованием щелочью (NaOH) концентрацией 0,01 моль/дм³. Рассчитали количество метакселированных карбоксильных групп.

Для определения количества ацетильных групп навеску гидратопектина весом 1,0 г помещали в колбу объемом 50 см³, добавляли 25 см³ раствора NaOH, выдерживали 8 часов. По прошествии отведенного времени доводили до метки дистиллированной водой. Согласно методики [4], в полученный раствор добавляли 20 см³ раствора соли MgSO₄. Дистилляционную колбу нагревали до получения дистиллята. Для установления количества ацетильных групп в гидратопектине 1 см³ дистиллята титровали 0,1 н раствором щелочи (NaOH) в присутствии индикатора фенолфталеина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природный полисахарид пектин – биополимер, один из основных составляющих клеточных стенок растений. Специфика накопления пектиновых веществ, их содержание и химический состав неодинаковы у разных видов растений [5]. Учеными установлено, что содержание пектиновых веществ является характерным признаком ботанического вида и зависит от географических и метеоусловий произрастания, стадии и степени зрелости, сорта, места сосредоточения морфологической единицы растения [6].

Пектины накапливаются у плодов в течение всего периода роста и созревания. Этот процесс замедляется в результате одновременного накопления сахаров и других веществ. В дальнейшем, при хранении плодов, происходит частичный распад пектина. Биосинтез пектиновых полимеров в растительной клетке основан

на превращении D-галактурановой кислоты, конформационно ориентированной в виде структуры С-1. Последовательность, количество ее остатков, степень замещения и вариации (карбоксил- или сложноэфирная группа, или солевой остаток) определяют вид пектина и его свойства [7].

Остатки галактурановой кислоты содержат свободные карбоксильные группы либо карбоксильные группы этерифицированные метанолом, соответственно определяют степень этерификации пектина или степень метоксилирования [8].

Свойства данных полисахаридов определяются количеством и видом функциональных групп, обуславливают качественные и количественные характеристики гидратопектинов, выделенных из плодов кизила крымских сортов и подтверждения ценности плодов кизила как пектиносодержащего сырья.

Для определения содержания функциональных групп проводили соответствующие исследования, полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1
Качественные и количественные характеристики пектиновых веществ плодов кизила

Показатели	Сорт кизила	
	Крымский	Азовский
Количество водорастворимого пектина, % к массе сухих веществ	1,3	1,2
Степень этерификации пектина, %	67,0	65,0
Свободные карбоксильные группы, %	2,0	2,0
Содержание ацетильных групп, %	0,30	0,30
Содержание метоксильных групп, %	6,5	6,8

Поскольку, физико-химические и функционально-технологические характеристики гидратопектинов, механизм гелеобразования и комплексообразующие свойства зависят от количества этерифицированных групп, нами были проведены соответствующие исследования. Степень этерификации определяется как отношение числа этерифицированных карбокси-групп к общему содержанию карбоксильных групп в пектине, соответственно определили их количество [5].

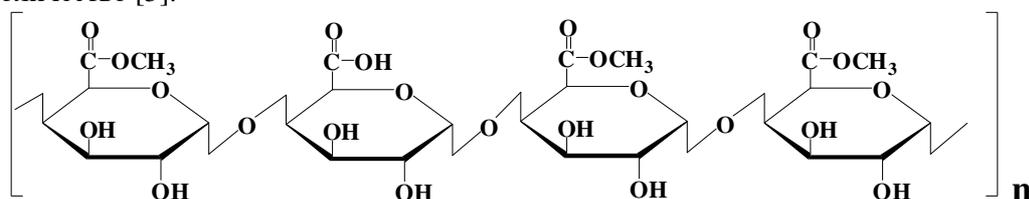


Рис. 1. Структура высокоэтерифицированного пектина.

Согласно результатам исследований, приведенных в таблице, для плодов кизила крымских сортов степень этерификации составляет для сорта Азовский – 65 %, для сорта Крымский 67 %. На основании этих данных можно сделать вывод, что степень этерификации пектина кизила высокая, значит, пектин относится к высокоэтерифицированным пектинам. Пектины с высокой степенью этерификации содержат больше 50 % этерифицированных остатков галактуроновой кислоты.

Пектиновые полисахариды с высокой степенью этерификации образуют гели за счет гидрофобных взаимодействий в присутствии сахарозы, то есть процесс желирования происходит в условиях большого количества сахара при низком рН среды. Добавление сахара приводит к дегидратации находящихся в растворе молекул пектина и позволяет приблизиться цепям пектина друг к другу, таким образом, чтобы стало возможным перекрестное соединение молекул через водородные мостики. Снижение рН позволяет избежать диссоциации свободных карбоксильных групп, что приводит к снижению отталкивания отрицательно заряженных пектиновых цепей.

Механизм гелеобразования кислотно-сахарных гелей заключается в образовании водородных связей при участии недиссоциированных свободных карбоксильных групп. Исследованиями установлено, что количество свободных карбоксильных групп в гидратопектине кизила крымских сортов составляет 2,0 %.

Большое количество органических кислот, входящих в состав кизила, вытесняют катионы из пектиновой молекулы, создают свободные карбоксильные группы, уменьшается диссоциация, нейтрализуя электростатические отталкивающие силы между молекулами пектовой кислоты [11].

Комплексообразующие свойства пектинов определяются, главным образом, наличием свободных карбоксильных групп галактуроновой кислоты. Благодаря тому свойству пектины используют в лечебно-профилактическом питании, они не усваиваются организмом, способствуют образованию комплексов с тяжелыми и радиоактивными веществами, и выведению их из организма [12].

Из полученных данных видно, что гидратопектин кизила содержит небольшое количество ацетильных групп (0,3 %), то есть такой пектин обладает хорошими студнеобразующими свойствами.

Также, существенное значение оказывает количество метоксильных групп, от которых зависит растворимость и студнеобразующая способность. Чем больше в пектине метоксильных групп, тем больше степень растворимости и лучше студнеобразующая способность. Содержание метоксильных групп (6,5–6,8 %) в гидратопектине плодов кизила указывает на целесообразность применения этого сырья для получения пектиносодержащих продуктов [10].

В результате исследований установлено, что степень этерификации гидратопектина плодов кизила составляет 65,0–67,0 %, что позволяет отнести его к группе высокоэтерифицированных пектинов. Такие пектины широко используются в пищевой промышленности, таким образом плоды кизила могут использоваться в качестве сырья для производства пектинопродуктов. Учитывая высокое содержание метоксильных групп и низкое количество ацетильных групп,

пектин, выделенный из плодов кизила, обладает хорошей способностью к студнеобразованию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано количественное содержание пектиновых веществ кизила, выращенного в Крыму. Установлено, что содержание водорастворимого пектина колеблется в пределах 1,2–1,3 % к массе сухих веществ. Определено количество этерифицированных групп гидратопектина плодов кизила крымских сортов и составляет 65,0–67,0 %, что позволяет отнести его к группе к высокотерифицированным пектинам, широко используемых в пищевой промышленности. Определение количественных характеристик пектиновых веществ кизила дает возможность определить функционально-технологические свойства и указывает на перспективность использования данного сырья как ценного местного пектиносодержащего сырья.

Список литературы

1. Хасанова Д. А. Кизил как лекарственное растение / Д. А. Хасанова // Биология и интегративная медицина. – 2016. – №4, С. 45–54.
2. Донченко Л. В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л. В. Донченко, Г. Г. Фирсов – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.
3. Продукты переработки плодов и овощей. Титриметрический метод определения пектиновых веществ: ГОСТ 29059-91. – [Действующий с 1992-07-01]. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт по переработке фруктов и винограда, 1991. – 5 с. – (Межгосударственный стандарт).
4. Пектин. Методы контроля в пектиновом производстве / В. В. Нелина, Л. В. Донченко, Н. С. Карпович и др. – Краснодар: Ассоц. «Пектин», 1992. – 112 с.
5. Донченко Л. В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л. В. Донченко. – М.: ДеЛи принт, 2000. – 255 с.
6. Mukhsddinov Z. K. Isolation and structural characterization of a pectin homo and rhamnogalacturonan / D. Kh. Khalikov, F. T. Abdusamiev, Ch. Ch. Avloev // The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry. – 2000. – No 53. – P. 171–176.
7. Сайфина Д. Ф. Пектин: получение, структура и перспективы применения / Д. Ф. Сайфина, Е. Ю. Николаева, О. В. Цапаева, Г. Г. Исхакова // Георесурсы. – 2000. – № 2(3). – С. 36–38.
8. Жидехина Т. В. Биологические особенности интродуцированных сортообразцов кизила в условиях средней полосы России. / Т.В. Жидехина. – Нетрадиционное растениеводство. Селекция и генетика. Эниология. Экология и здоровье: материалы XIX международного симпозиума. – 2010. – С. 277–278.
9. Тры А. В. Влияние различных факторов на выход пектиновых веществ, выделенных из растительного сырья / А. В. Тры, Л. А. Михеева // Региональные геосистемы. – 2014. – № 29. – С. 123–128.
10. Типсина Н. Н. Технологические особенности пектиносодержащего сырья / Н. Н. Типсина, О. Ю. Комарова, Е. А. Струпан // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – № 1. – С. 253–259.
11. Грабишин А. С. О некоторых особенностях технологий производства пектина / А. С. Грабишин // Новые технологии. – 2010. – № 2. – С. 30–34.
12. Цугленок Н. В. Эффективные технологии производства пектина и его использование в пищевой промышленности / Н. В. Цугленок, Н. Н. Типсина, О. Ю. Катасанова // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2006. – № 10. – С. 331–334.

**STUDY OF ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF PECTIN SUBSTANCES OF
CORNUS MAS L. AS A PROMISING PECTIN-CONTAINING RAW MATERIAL
OF THE REPUBLIC OF CRIMEA**

Branovitskaya T. Yu., Kalinovskaya T. V., Kalinina V. A.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: kalinovskaya_88@mail.ru*

The results of the investigation of analytical characteristics of pectins from fruit *Cornus mas* L. of wild plants of the Republic of Crimea have been given. It was determined that the content of water-soluble pectin ranges from 0,2 to 0,3 % by weight of dry matter. It has been established that the number of esterified groups of dogwood pectin is 65,0–67,0 %, which indicates that it belongs to highly esterified pectins.

It was determined that the number of free carboxyl groups in dogwood pectin is 2,0 %. The presence of free carboxyl groups of galacturonic acid in pectin promotes the formation of complexes with heavy and radioactive substances and their removal from the body. Solubility, the ability to react with metal ions and form jellies depends on the ratio of free and esterified carboxyl groups in the pectin molecule. The properties of pectin substances are determined by the degree of methoxylation and the content of acetyl groups. Acetyl groups associated with hydroxyl groups significantly impair the gelling properties of pectins.

Dogwood pectin contains a small content of acetyl groups (less than one), that is, pectin has good gelling properties.

No less significant is the content of methoxyl groups in the pectin molecule, on which solubility and gelling ability depend. The greater the presence of methoxyl groups, the more soluble the pectin is and the higher the gelling factor. The high content of methoxyl groups (6,4–6,8 %) in dogwood pectin indicates the advisability of using this raw material to obtain pectin-containing products.

As a result of the research, it was established that, taking into account the high content of methoxyl groups and low acetyl groups, pectin isolated from dogwood has a good ability to form gels.

Determination of the qualitative characteristics of dogwood pectin substances indicates the advisability of using this raw material for the production of pectin-containing products.

Keywords: *Cornus mas* L., pectins, analytical characteristics, conductometric titration.

References

1. Khasanova D. A., *Dogwood as a medicinal plant, Biology and integrative medicine*, **4**, 45 (2016). (in Russ.)
2. Donchenko L. V, Firsov G. G. *Pectin: basic properties, production and application*, 276 p. (DeLi print, 2007). (in Russ.)
3. *Processed fruit and vegetable products*. Titrimetric method for determination of pectin substances: Interstate standard GOST 29059-91, 5 p. (All-Union Research and Design and Technological Institute for Processing Fruits and Grapes, 1991). (in Russ.)

4. Nelina V. V., Donchenko L. V., Karpovich N. S. *Pectin. Methods of control in pectin production*, 112 p. (Assoc. "Pectin", 1992). (in Russ.)
5. Donchenko L. V. *Technology of pectin and pectin products*, 255 p. (DeLi print, 2000). (in Russ.)
6. Khalikov D. Kh., Abdusamiev F. T., Avloev Ch. Ch. Isolation and structural characterization of a pectin homo and rhamnogalacturonan, *The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry*, **53**, 171 (2000).
7. Saifina D. F., Nikolaeva E. Y., Tsepaeva O. V., Iskhakova G. G. Pectin: production, structure and prospects of application, *Georesources*, **2, 3**, 36 (2000). (in Russ.)
8. Zhidekhina T. V. *Biological features of introduced dogwood cultivars in the conditions of central Russia*, Non-traditional crop production. Breeding and genetics. Eniology. Ecology and Health: proceedings of the XIX International Symposium, p. 277 (2010). (in Russ.)
9. Three A. V., Mikheeva L. A. The influence of various factors on the yield of pectin substances isolated from plant raw materials, *Regional geosystems*, **2**, 123 (2014).
10. Tipsina N. N., Komarova O. Yu., Strupan E. A. Technological features of pectin-containing raw materials, *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, **1**, 253 (2008). (in Russ.)
11. Grabishin A. S. On some features of pectin production technologies, *New technologies*, **2**, 30 (2010). (in Russ.)
12. Tsuglenok N. V., Tipsina N. N., Katanova O. Yu. Effective technologies of pectin production and its use in the food industry, *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, **10**, 331 (2006). (in Russ.)