

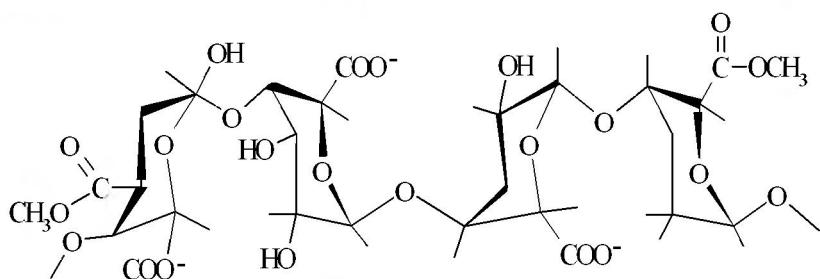
Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006. № 2. С. 116-120.

УДК 547.917.543.257.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III) С ЯБЛОЧНЫМ И ЦИТРУСОВЫМ ПЕКТИНАМИ

Панова Э.П., Кацева Г.Н., Дрюк В.Г.

Важную роль в нормальном функционировании организма человека играют природные вещества, относящиеся к классу полисахаридов, в частности, пектиновые вещества. Суточная потребность для человека составляет 2–4 гр. Недостаток пектинов в продуктах питания приводит к снижению сопротивляемости организма. Кроме того, наличие химически активных карбоксильных и гидроксильных групп способствует образованию прочных малорастворимых хелатных комплексов с поливалентными металлами и выведению последних из организма. Пектиновые вещества относятся к классу полисахаридов ($M = 20000\text{--}50000$), состоящих главным образом из соединенных 1→4 связями звеньев D-галактуроновой кислоты в пиранозной форме. Полигалактуроновая кислота существует в форме частично метилированных и нейтрализованных производных (преимущественно в виде солей $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Mg}(\text{II})$).



У некоторых пектинов, например, сахарной свеклы, часть гидроксильных групп ацилирована. Константа кислотности пектинов варьируется в пределах $10^{-5}\text{--}10^{-3}$. Для сравнения отметим, что К_a галактуроновой кислоты равна $3,25 \cdot 10^{-4}$ [1].

Согласно работам Г.Б. Аймухамедовой с сотрудниками [2, 3] Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , образуют с пектинами соединения, в которых кроме карбоксильных участвуют оксигруппы макромолекул. Данные о взаимодействии Fe^{3+} с пектиновыми веществами отсутствуют. Поэтому целью нашей работы было исследование взаимодействие яблочного и цитрусового пектинов с солями железа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования были использованы яблочные и цитрусовые пектины (производство г. Бендеры), очищенные согласно методике [4].

Для приготовления исходных растворов навеску очищенного и высушенного пектина смачивали 95%-ным этанолом во избежание комкования и растворяли в 100 мл дистиллята на магнитной мешалке.

Содержание свободных групп -COOH (Кс) в исследуемых нами пектинах определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором (0,1 н) NaOH на иономере ЭВ-74. Содержание этиерифицированных групп определяли щелочным гидролизом с последующим титрованием избытка щелочи. Для яблочного пектина содержание Кс составляло $3,9 \pm 0,19\%$, а степень этиерификации – $65,0 \pm 3\%$. Для цитрусового пектина эти показатели составляли $11,0 \pm 0,5\%$ и $23,4 \pm 1,2\%$, соответственно.

В работе были использованы хлорид, сульфат и ацетат железа (III) квалификации «хх». Концентрацию растворов данных солей устанавливали комплексонометрически, с использованием сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

Для изучения взаимодействия пектинов с ацетатом железа использовался кондуктометрический метод, основанный на изменении электропроводности растворов при постепенном добавлении титранта (0,01 М раствора ацетата железа (III)). Измерения проводили на кондуктометре КЭЛ-1М с платиновыми электродами, покрытыми мелкоизмельченной платиной. Показания прибора фиксировали с интервалом 60 сек. Удельную электропроводность (α) определяли по формуле:

$$\alpha = \gamma \frac{0,1}{C}, \quad (1)$$

где С – постоянная прибора (0,0996), γ – показания прибора, см/м.

Конечная точка титрования определялась графическим и расчетным методами.

Расчет отношения прореагировавших количеств карбоксильных групп пектина и ионов железа (III) производится по формуле [5]:

$$\text{COOH:Me} = \frac{C_n \cdot V_n}{C_{Fe(III)} \cdot V_{Fe(III)}}, \quad (2)$$

где C_n – концентрация Кс пектина, моль/л; $C_{Fe(III)}$ – концентрация ацетата железа, используемого для титрования, моль/л; V_n и $V_{Fe(III)}$ – соответственно объемы прореагировавших растворов пектина и соли железа, мл.

Поглощающая способность пектинов была оценена также смешиванием аликвоты раствора $Fe(Ac)_3$ с навеской пектина. Раствор с осадком выдерживался при перемешивании в течение суток. Осадок центрифугировали, промывали водой и растворяли в 5 мл 0,1 М HCl.

Содержание Fe(III) в фильтрате и в осадке определяли комплексонометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения электропроводности ацетата железа и пектиновых веществ представлены на рис. 1.

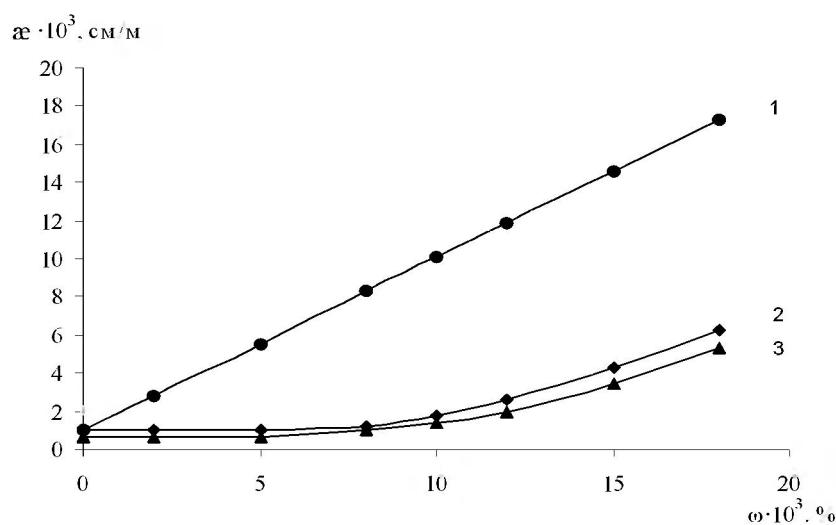


Рис. 1. Зависимость электропроводности (α) водных растворов ацетата железа (III) (1), цитрусового пектина (2) и яблочного пектина (3) от концентрации при 20°C.

Между концентрацией железа (III) и электропроводностью наблюдается прямая зависимость. В то же время растворы пектинов обнаруживает заметную электропроводность лишь при значительном увеличении концентрации ($> 1.2 \cdot 10^{-2} \%$). По-видимому, вследствие большой молярной массы и слабо выраженной способности к диффузии макромолекул пектина и соответствующих анионов, в этих растворах реализуется эстафетный механизм переноса зарядов, что требует определенной (выше некоторой пороговой) степени ассоциации молекул субстрата.

На рис. 2. представлена кривая кондуктометрического титрования цитрусового пектина раствором ацетата железа.

В начальный период введения ацетата Fe(III) в раствор пектина электропроводность снижается вследствие образования сравнительно малорастворимого пектината железа и уменьшения концентрации протонов.

В дальнейшем же избыток ацетата железа вновь увеличивает электропроводность. Точка перегиба в минимуме значения α позволяет оценить оптимальное соотношение групп -COOH пектина и Fe(III) в процессе комплексообразования. Ход кривой титрования яблочного пектина аналогичен.

Расчет состава образующихся пектинатов представлен в табл. I.

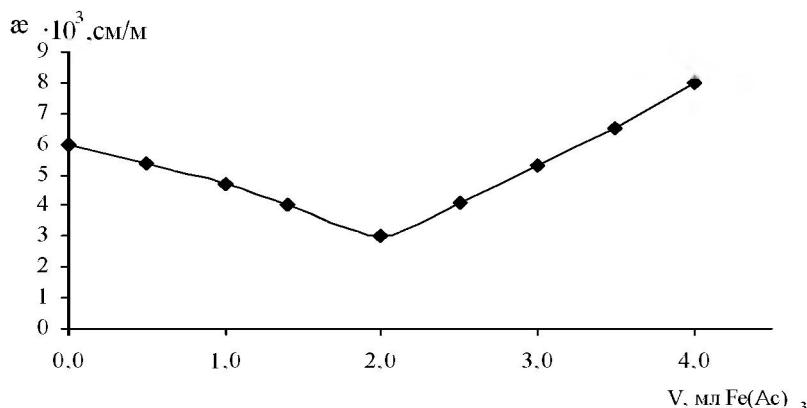


Рис. 2 Изменение электропроводности при титровании раствора цитрусового пектина (50 мл, $2,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л) раствором ацетата железа (III) ($2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Таблица 1.
Отношения -COOH : Fe(III), полученные на основе данных кондуктометрического титрования пектинов ацетатом Fe(III)

Пектин	$C_{\text{п}} \text{моль/л}$ (по -COOH)	$V_{\text{n}}, \text{мл}$	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	$V_{\text{Fe(III)}}, \text{мл}$	-COOH : Fe(III)
Яблочный	$0,9 \cdot 10^{-3}$	50	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \pm 0,02$	2,65:1
Цитрусовый	$2,44 \cdot 10^{-3}$	50	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \pm 0,02$	2,71:1

Как следует из табл. 1, отношение -COOH:Fe(III) меньше теоретического (3:1) и составляет 2,7:1. Следовательно, полная валентная насыщаемость Fe(III) за счет карбоксильных групп не достигается, что можно объяснить их пространственной удаленностью друг от друга и ограниченной подвижностью цепей макромолекул. Естественно предположить участие в комплексообразовании в этом случае гидроксильных групп. Состав образующихся пектинатов сохраняется, как было установлено в области концентраций пектинов $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ М (по карбоксильным группам). При титровании пектинов хлоридом и сульфатом железа точка эквивалентности четко не проявляется. Очевидно это связано с частичным растворением пектинатов в образующихся минеральных кислотах.

Результаты определения поглощающей способности пектинов по отношению к катионам железа (III) представлены в табл. 2.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что сорбционные свойства цитрусового пектина значительно выше.

Таблица 2.
Поглощающая способность пектинов

Пектин	Масса пектина в растворе, г	Масса введенного металла, г	Масса связанного металла, г	Процент связывания
Яблочный	0.1000	0.2051	0.0544	26,52
	0.0498	0.0155	0.0034	21,94
Цитрусовый	0.1002	0.2051	0.0660	32,18
	0.0496	0.0155	0.0048	30,97

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучено взаимодействие цитрусового и яблочного пектина с солями железа (III), установлен состав осадков устойчивых при использовании ацетата железа (III) и оценена поглощающая способность пектинов. Последнее свойство может быть использовано для очистки пектина, а так же в сельском хозяйстве для лечения хлороза растений путем внесения пектинатов в почву.

Список литературы

1. Новосельская И.Л., Воропаева Н.Л., Семенова Л.Н., Рашидова С.Ш. Пектин. Тенденции научных и прикладных исследований // Химия природ. соедин. – 2000. – № 1. – С. 3-11.
2. Аймухамедова Г.Б., Алиева Д.Э., Шелухина Н.П. Свойства и применение пектиновых сорбентов. – Фрунзе: «Илим», 1984. – 131 с.
3. Шелухина Н.П., Ашубаева З.Д., Аймухамедова Г.Б. Пектиновые вещества. их некоторые свойства и производные. – Фрунзе: «Илим», 1970. – 73 с.
4. Афанасьев С.П., Панова Э.П., Кацева Г.Н., Кухта Е.П., Чирва В.Я. Модификация титриметрического метода анализа пектиновых веществ // Химия природ. соедин. – 1984. – № 4. – С. 428-431.
5. Кацева Г.Н., Кухта Е.П., Панова Э.П., Чирва В.Я. Исследования взаимодействия пектиновых веществ с солями меди, ртути, цинка и кадмия // Химия природ. соедин. – 1988. – № 2. – С. 171-175.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.