

УДК 577.114:581.192

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВАХ

© 2009 г. Ю. С. Оводов*

Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 50

Поступила в редакцию 22.09.2008 г. Принята к печати 10.11.2008 г.

Обзор посвящен сложнейшему классу растительных полисахаридов – пектиновым веществам. В основном приведены данные, опубликованные после 1998 г.; ссылки на более ранние работы делаются лишь в историческом аспекте. Освещены новые сведения о структуре пектиновых веществ, их физиологической активности, роли в растениях и о ряде их ценных физических свойств.

Ключевые слова: полисахариды растений; пектиновые полисахариды; пектины, структурареология, физиологическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

За десятилетие, прошедшее со времени опубликования нами обзора, посвященного растительным полисахаридам, их структуре и свойствам [1], в изучение этого класса природных соединений внесен значительный вклад. Особенно большое внимание уделено пектиновым веществам, одному из сложнейших классов растительных полисахаридов. Настоящий обзор посвящен рассмотрению именно этих соединений и, в основном, приведены данные, опубликованные после 1998 г.; ссылки на более ранние работы делаются лишь в историческом аспекте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Пектиновые вещества (пектины) входят в большую группу гликаногалактуронанов, кислых растительных полисахаридов, главную углеводную цепь которых составляют 1,4-связанные остатки α -D-галактуроновой кислоты [2–5]. Пектиновые вещества включают протопектин, пектиновые полисахариды и сопутствующие арабинаны, галактаны и арабиногалактаны [6].

Протопектин [7, 8] представляет собой нерастворимый высокомолекулярный пектиновый комплекс, образующий вместе с целлюлозой и гемицеллюлозами каркас клеточной стенки и дающий при обработке разбавленными кислотами растворимый пектин, обычно извлекаемый из растительного материала. О структуре протопектина имеются лишь очень ограниченные сведения.

Пектиновые полисахариды включают в себя как компоненты нерастворимого протопектина, так и растворимые биополимерные составляющие соков растения.

Сопутствующие арабинаны, галактаны и арабиногалактаны имеют, как правило, сложное разветвленное строение.

Пектиновые вещества [1–12] содержатся во всех высших цветковых растениях, они входят в состав клеточных стенок и вместе с другими компонентами определяют прочность и растяжимость клеточных стенок, тургор, устойчивость растения к засухе и к низким температурам, обеспечивают водно-солевой обмен, характеризуются высокой гелеобразующей способностью, играют важную роль в питании человека как компоненты “пищевых волокон”, обладают широким спектром физиологической активности. Структура пектиновых веществ зависит от многих параметров и может существенно изменяться в процессе роста и развития растения. Неудивительно, что пектиновые полисахариды рассматривают как один из самых сложных и динамических по структуре класс биополимеров.

МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕКТИНОВ

Для установления строения пектиновых полисахаридов широко используются все известные классические и современные методы структурного исследования полисахаридов. Для определения первичной структуры применяют полный и частичный кислотный гидролиз, ферментативное расщепление, периодатное окисление (распад по Смитсу), метод метилирования, все виды спектроскопии ЯМР (одно- и двумерной) и ряд других методов. Для определения расположения углеводных цепей в пространстве в последние годы применяют атомно-силовую микроскопию [13–23].

Сокращения: АФМ – атомно-силовая микроскопия; DM – степень метилэтерифицирования; LM – низкая степень метилэтерифицирования; LMA-пектин – амидированный пектин с низкой DM; HM – высокая степень метилэтерифицирования; RG-I и RG-II – рамногалактуронан I и II; ЖКТ – желудочно-кишечный тракт.

* Автор для связи (тел./факс: (8212) 24-10-01; эл. почта: ovoys@physiol.komisc.ru).

Подробнее мы остановимся лишь на последнем методе. Впервые атомно-силовая микроскопия (AFM) была использована в изучении структуры пектиновых веществ в 1997 г. [13]. Метод позволяет видеть молекулу пектина в целом: его основную и боковые цепи. AFM-изображение дает картину всех молекул сразу [13]. С помощью AFM-изображений можно характеризовать смеси пектиновых молекул и отдельные молекулы внутри данной смеси на основе их размеров и формы. Метод позволил предположить существование разветвленной главной галактуроновой цепи в пектине, полученном из клеточных стенок зеленых томатов [14]. Позднее это предположение было подтверждено экспериментально для комарумана, пектина сабельника болотного *Comarum palustre* L. [17].

Сравнивая AFM-изображения двух пектиновых фракций, полученных экстракцией томатов разными методами, сделана корреляция между длиной боковых цепей и содержанием нейтральных моносахаридов. При этом в пектиновых фракциях обнаружены смеси отдельных молекул полимеров и их агрегатов [14]. Последние наблюдаются даже при сильном разбавлении, когда можно видеть лишь несколько макромолекул. Это свидетельствует о существовании пектиновых веществ в виде мультиполимерного комплекса, в котором отдельные компоненты связаны межмолекулярными взаимодействиями. Совокупность отдельных полимеров отражает гетерогенность образца пектинового полисахарида. Линейные полимеры с длиной цепей от десятков до сотен нанометров хорошо видны, наряду с разветвленными полимерами, несущими боковые цепи.

Анализ методом метилирования дает сведения о “среднем” члене смеси макромолекул. Следует иметь в виду, что часть разветвлений присутствует в виде коротких цепей, которые трудно обнаружить с помощью AFM. В этом случае результаты метода метилирования также имеют значительную ценность [13, 14].

При изучении с помощью AFM физической структуры пектина, полученного из свежей сахарной свеклы, было впервые показано, что этот экстракт содержит смесь линейного пектина, разветвленного пектинового полисахарида и комплекса пектина с белком, присоединенным к одному концу пектиновой цепи [24]. Ранее [25] высказывалось предположение о наличии ковалентной связи между пектином и белком. Полученные с помощью AFM данные подтверждают это предположение, однако не являются прямым доказательством наличия этой связи: не исключается возможность физической ассоциации пектина и протеина. Необходимо дополнительное исследование, чтобы идентифицировать тип протеин-пектиновой связи в комплексах, определить роль пектина и протеина в комплексе и в растительной клеточной стенке [24].

Наконец, AFM позволяет получать структурную информацию в отношении надмолекулярных, наноразмерных частиц нативного пектинового полисахарида, которые хорошо видны при использовании данного метода [26, 27].

Совсем недавно, метод AFM был использован для изучения в водных растворах (в воде и в цитратном буфере) структуры пектина (из белой части корки апельсина) и образуемых им гелевых сеток [28]. Варьирование концентрации пектина в растворах привело к достаточно сильно отличающимся AFM-изображениям. Полученные результаты позволили сделать ряд важных выводов. Так, при концентрациях выше, чем 10 мкг/мл, пектин в чистой воде образует агрегаты сетчатых структур, а при более низких концентрациях молекулярные сетчатые структуры диссоциируют на составляющие их компоненты. Эти компоненты имеют тенденцию расширяться благодаря межрядному отталкиванию вдоль углеводной цепи, так называемому “полиэлектролитному эффекту”. При этом при концентрации 6.5 мкг/мл наблюдаются стерженьки, сегментные палочки, кольца, закрученные стержни, разветвленные молекулы, а также плотные кольцевые образования. Те же самые структуры различимы и при концентрации около 13.1 мкг/мл, при которой пектиновые макромолекулы образуют молекулярные сетки и в чистой воде, и в цитратном буфере. При концентрации 10 мкг/мл пектин в геле может быть зафиксирован в нестабильном состоянии в связи с недостаточной сольватацией пектиновой сетки в присутствии высокой концентрации сахарозы в кислом цитратном буфере [28].

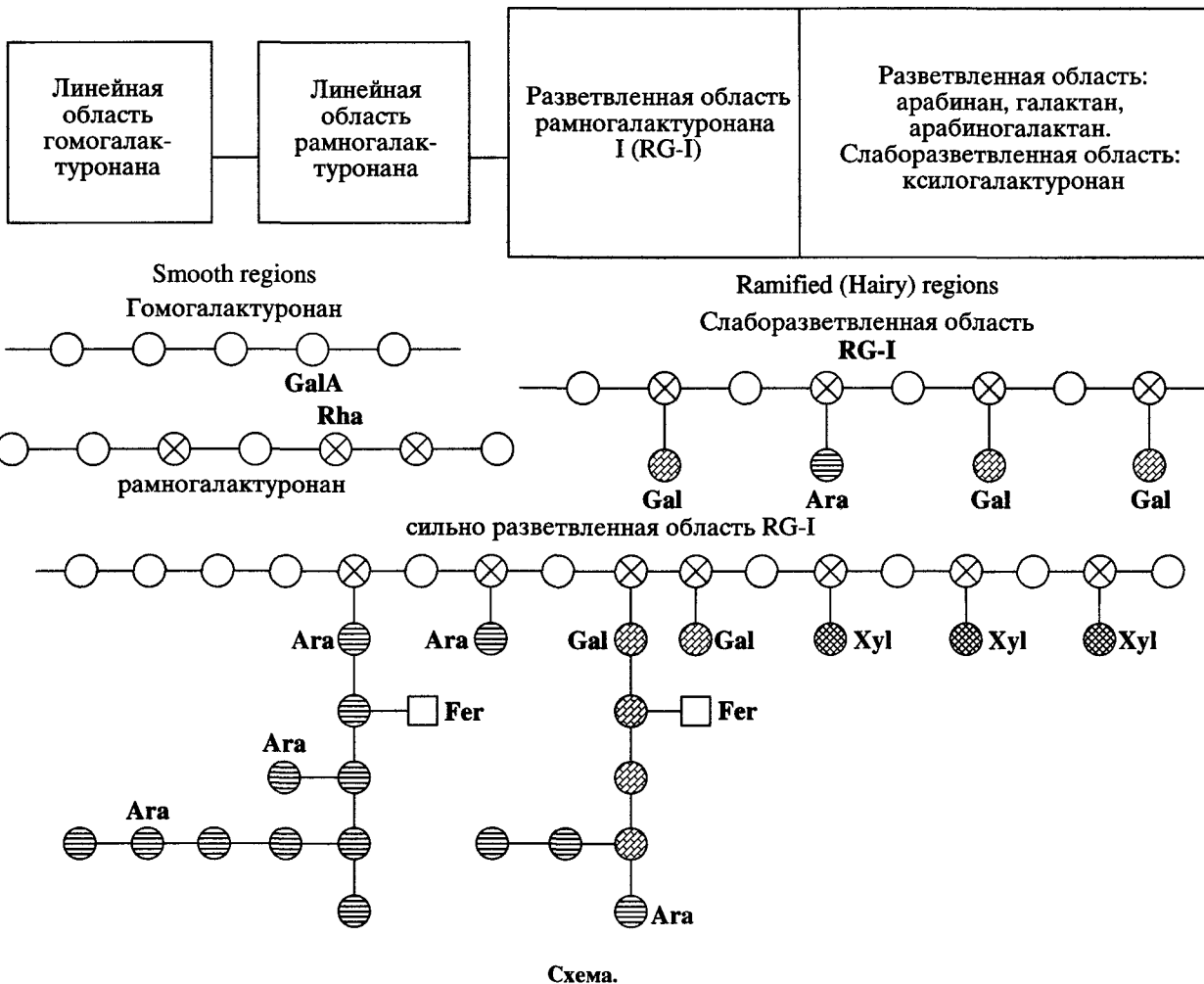
Очень важным аспектом применения AFM является изучение пектиновых веществ в качестве пищевых волокон для пищевой промышленности, что включает качественный и количественный анализ структуры пищевых волокон и отражает свойства пищевых волокон или их изменение в процессе переработки и хранения [26].

ОБЩАЯ СХЕМА СТРОЕНИЯ ПЕКТИНОВ

Общая схема строения пектиновых полисахаридов приведена во многих работах (см., например, [29, 30]).

Линейная область гомогалактуронана состоит из 1,4-связанных остатков α -D-галактопиранозилуроновой кислоты. Эти участки соединяются между собой одним или двумя остатками α -L-рамнопиранозы, включенными в линейную цепь 1,2-связью. Для многих пектинов главная углеводная цепь построена именно таким образом. Различаются они лишь длиной цепи [29–31].

Разветвленная область состоит из трех субъединиц: рамногалактуронана I (RG-I), арабиногалактана и ксилогалактуронана, которые могут присутствовать в различных соотношениях, как это по-



казано для пектина из яблок [32]. Данные, полученные для пектинов персиков, моркови, лука, лука-порей и картофеля, полностью соответствуют этим представлениям [31]. В ряде случаев (зостеран – пектин из морских трав, лемнан – пектин из ряски) в полимере присутствует фрагмент апиогалактуронана [1, 6].

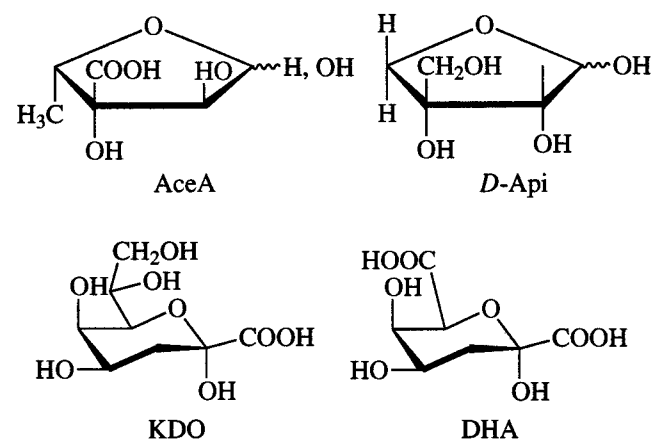
Фрагмент RG-I в разных пектинах может заметно различаться, имея главную цепь из чередующихся остатков 1,4-связанной галактуроновой кислоты и 1,2-связанных остатков рамнозы, частично замещенных одиночными остатками галактозы, присоединенными 1,4-связями к остаткам рамнозы. Кроме того, субъединица RG-I может иметь длинные боковые цепи арабинана и галактана. Остатки арабинозы могут быть терминальными, 1,3- и 1,3,5-связанными. В RG-I может также присутствовать звено ксилогалактуронана, в котором 1,3-связями к главной углеводной цепи присоединены одиночные остатки ксилопиранозы, как в яблочном пектине [31], или фрагмент апиогалактуронана, в котором одиночные или 1,3-связанные остатки D-апиозы

присоединяются 1,2- и/или 1,3-связями к остаткам D-галактуроновой кислоты кора [1, 6].

Предложена общая модель для яблочных, цитрусовых и свекловичных пектинов, характеризующихся чередующейся линейной 1,4-связанной цепью α -D-галактуронана и разветвленной областью, содержащей большинство нейтральных моносахаридов [33]. Исходные пектины из этих источников отличаются по молекулярной массе (цитрусовый > яблочный > свекловичный) и по содержанию рамнозы (свекловичный > яблочный > цитрусовый). Из яблочного, свекловичного и цитрусового пектинов выделен гомогалактуронан со степенями полимеризации 72–120, 91–108, 114–138 кДа соответственно. В составе пектина сахарной свеклы обнаружены остатки феруловой кислоты (Fer), которые присоединены к нейтральным моносахаридам боковых цепей (главным образом, к остаткам L-арабинофуранозы) сложноэфирной связью [34].

Построение молекулы яблочного, свекловичного пектина и родственных пектинов из других овощей и фруктов, может быть представлено схемой из работы [31] (схема).

Рамногалактуронан II (RG-II) [1, 30, 35–37], микробный компонент первичных клеточных стенок, отличается очень сложной структурой. RG-II устойчив к действию α -1,4-эндо-полигалактуроназы, и его выделяют после предварительной обработки пектинов этим ферментом. В качестве составляющих моносахаридных остатков RG-II [37, 38] идентифицированы такие широко распространенные моносахариды, как *D*-галактуроновая кислота, *L*-рамноза, *D*-галактоза, *L*-арабиноза, *D*-ксилоза, *D*-глюкоза, *L*-фукоза, *D*-манноза и *D*-глюкуроновая кислота. Но, наряду с ними, обнаружены и очень необычные моносахариды: *D*-апиоза, 2-*O*-метил-*L*-фукоза, 2-*O*-метил-*D*-ксилоза, ацеровая кислота (3-*C*-карбокси-5-дезоксид-*L*-ксилофураноза, AceA), 3-дезоксид-*D*-ликсогептулозаровая кислота (DHA) и 2-кето-3-дезоксид-*D*-маннооктоновая кислота (KDO). Ацеровая кислота как неидентифицированный моносахаридный остаток RG-II из клеточных оболочек суспензионной культуры явора была впервые обнаружена в пектиновых веществах в 1978 г. [39], а в 1983 г. [40] она была идентифицирована как кислый разветвленный моносахарид.



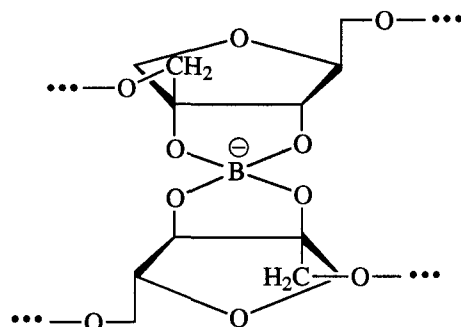
DHA была идентифицирована с помощью хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии протонного резонанса в 1988 г. [41]. Первое указание на наличие в пектинах KDO появилось в 1978 г. [42] и позднее [41] нашло полное подтверждение. Это явилось первым свидетельством присутствия KDO в пектиновых веществах растений, в частности, в RG-II первичных клеточных стенок. Ранее KDO была обнаружена лишь в бактериальных липополисахаридах. Высказано предположение [37], что три вышеуказанных кислых моносахарида (AceA, DHA и KDO), будучи обязательными компонентами RG-II, должны обнаруживаться в любом растении.

Впервые RG-II был выделен из клеточных стенок явора *Acer pseudoplatanus* [39]. Кроме того ([см. [1)], наличие RG-II показано в клеточных оболочках риса, ели Дугласа, лука, фруктов киви, редиса, корней воллдушки *Vupleurum falcatum*, листьев *Arabidopsis thaliana*, он выделен также из пульпы сахарной свеклы, коммерческого ферментного пре-

парата пектинола (Pectinol AC), из продуктов переработки винограда в качестве основного компонента полисахаридов красного вина и из соков яблок (*Malus domestica*), моркови (*Daucus carota*), томатов (*Solanum lycopersicum*), обработанных ферментативными препаратами. В виде димера (см. ниже) RG-II присутствует в пектиновых полисахаридах черной смородины и черники (в клеточных стенках, в соке и в выжимках). В RG-II, который находится вблизи плазматической мембраны, остатки галактуроновой кислоты главной цепи не этерифицированы метанолом, тогда как RG-II, локализующийся в первичных клеточных стенках, содержит большое число метоксильных групп, как это показано иммунохимическими методами. Интересно отметить, что после размягчения фруктов и овощей при созревании RG-II становится доминантным полисахаридом в яблочном, томатном и морковном соке. Таким образом, RG-II, накапливающийся в соках в процессе переработки овощей и фруктов, является важным пектиновым полисахаридом при промышленном производстве плодовых соков [43].

RG-II – сравнительно небольшой по размерам полисахарид, отличается чрезвычайной сложностью структуры, которая до настоящего времени полностью не установлена, хотя и предложены некоторые варианты [35].

Было обнаружено, что в состав RG-II входит бор, образующий борат-диольные эфиры, поперечно сшивающие молекулы RG-II с образованием димера [38, 43]. При этом показано, что боратные эфиры, сшивающие две молекулы RG-II, локализируются на β -1,3'-связанных остатках апиозы, которые играют, следовательно, важную роль в росте растительных тканей. Димер имеет кислотолабильные боратные эфирные связи, которые гидролизуются при снижении pH в клеточной стенке в процессе клеточного роста, индуцированного ауксином [38].



Известно, что RG-II является единственным полисахаридом в первичных клеточных стенках, который имеет боратные мостики, образующие из него димер [38, 44–46]. Этот боратный комплекс входит в состав макромолекулярного пектинового комплекса, состоящего из гомогалактуронана, RG-I и RG-II, при этом боратные эфиры RG-II образуют молекулы поперечно-сшитого макромолекулярно-

го пектина [46]. Но не исключено, что гомогалактуронан, RG-I и RG-II связаны между собой ковалентными связями без участия бората [29, 47], поскольку полисахариды не отделяются друг от друга с помощью гелепроникающей хроматографии.

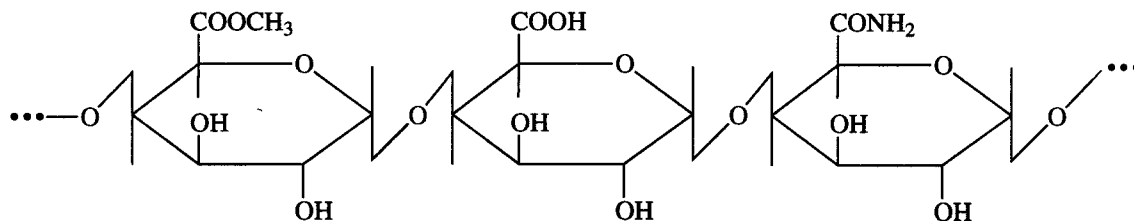
Хотя RG-II содержится в клеточной стенке в микронных количествах, он играет ключевую роль в ее архитектонике [48]. Структура RG-II достаточно консервативна для различных видов растений [41], что указывает на важность его биологических функций. RG-II не только влияет на рост растений, но и принимает участие во взаимодействии растений с фитопатогенами, действуя на специфические транспортные системы при прохождении аминокислот через мембраны. Существенное значение в реализации биологических функций RG-II в растениях имеют достаточно длинные участки галактуронана в его макромолекуле (из семи и более остатков галактуронової кислоты), а также, как считают авторы работы [49], – остатки таких необычных моносахаридов, как KDO и апиоза.

КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕКТИНЫ

Коммерческие пектины находят применение в пищевой промышленности благодаря их гелеобразующей способности.

В процессе кислой экстракции овощей и фруктов (свекла, яблоки, цитрусовые) получают пектины, которые преимущественно представляют собой гомогалактуронаны и содержат небольшие количества нейтральных боковых цепей.

Именно они составляют группу коммерческих пектинов [50, 51]. Для пищевых продуктов коммерческие пектины по европейским законам должны содержать более чем 65% остатков GalA на сухой вес образца, а по американской фармакопее – более чем 74%. Гомогалактуронаны отличаются друг от друга своими заместителями: остатки GalA могут содержать свободные карбоксильные группы или этерифицированные метанолом (DM – степень метоксилирования). В положениях C2 и C4 остатки GalA могут, кроме того, быть ацелированными, как это имеет место в пектинах сахарной свеклы и клубней картофеля. Для того чтобы усилить гелеобразующие свойства, пектины с низкой DM (LM-пектины) химически амидируют аммиаком в метаноле, что приводит к наличию амидных групп в положении C6 остатков GalA (LMA-пектины).



Физические свойства коммерческих пектинов зависят от их молекулярной массы и, главное, от DM. DM определяется количеством молей метанола на 100 моль галактуронової кислоты [50]. Современные методы прямого количественного анализа метанола включают газожидкостную хроматографию (ГЖХ) или высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Метод ВЭЖХ требует меньше времени по сравнению с другими более ранними методами, в частности, с ионообменной хроматографией на DEAE-целлюлозе [52]. Разработан также метод определения DM с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем: величина полосы поглощения карбоксильной группы при 1756 см⁻¹ хорошо коррелирует со средним значением DM [53]. Метод быстр в выполнении, но требует строгого соблюдения значений pH и четкой калибровки на охарактеризованных пектинах. Сравнительно недавно предложен метод количественного анализа метоксильных групп в пектинах с помощью ГЖХ на колонках со специальной насадкой [54]. Ре-

зультаты такого анализа находятся в полном соответствии с данными ВЭЖХ.

Разработан также метод одновременного определения содержания метоксильных и ацелильных групп в пектиновых полисахаридах, который заключается в том, что после щелочного гидролиза отщепившиеся метанол и уксусная кислота разделяются с помощью ГЖХ на капиллярной колонке Chrompak PoraPlot Q и детектируются с помощью масс-спектрометрии. С помощью этой процедуры метанол и уксусная кислота легко количественно определяются в 1 мг пектина [55].

Хорошим методом определения DM и гомогенности пектиновых фракций является капиллярный электрофорез [56]. Он был использован для определения среднего значения DM пектинового образца, поскольку имеет место прямая зависимость между электрофоретической подвижностью молекулы и средней величиной заряда в расчете на один моносахаридный остаток [57]. В дальнейшем он был применен для исследования порядка распределения ме-

тиловых эфиров галактуроновой кислоты в пектинах [58–60]. Образцы фракционировали гелехроматографией по мол. массам, а затем капиллярным электрофорезом по величине заряда. Полученные результаты подтвердили предположения относительно зависимости электрофоретической подвижности от мол. массы и DM и показали, что капиллярный электрофорез дает реальную информацию относительно гомогенности и распределения плотности зарядов в цепи пектина [56].

Пектины с высокой степенью метоксилирования (НМ) содержат 50% или более этерифицированных остатков GalA. LM-пектины получают дезетерификацией НМ-пектинов в определенных контролируемых условиях (рН, температура и время). Обе группы пектиновых полисахаридов дают гели, но в разных условиях: LM-пектины при низких значениях рН или в присутствии катиона кальция, а НМ-пектины образуют гели за счет гидрофобных взаимодействий, особенно в присутствии сахарозы [51].

Для получения коммерческих пектинов, как правило, используют корки цитрусовых – побочного продукта при получении соков, отходы яблок при получении яблочного сока, отходы производства сахара из сахарной свеклы и в меньшей степени отходы при получении крахмала из картофеля, головки подсолнечника при производстве подсолнечного масла и лук.

Экстракция пектинов должна быть быстрой для того, чтобы избежать деградации полисахаридов в исходных материалах различными ферментами. Деградация пектинов ферментами в процессе хранения исходного сырья может привести к образцам с совершенно другими гелеобразующими свойствами. Для того чтобы избежать деградации, необходимо исходное сырье высушивать сразу же после переработки [51].

Пектины из отходов переработки сахарной свеклы характеризуются невысокой гелеобразующей способностью из-за их низкой молекулярной массы и высокого содержания ацетильных групп. Обработка кислотным метанолом удаляет ацетильные группы и увеличивает DM, но существенно снижает молекулярную массу [61]. Тем не менее, ацетилированные пектины находят применение благодаря эмульгирующим свойствам. Гелеобразование ацетилированных пектинов может быть усилено ферментативной обработкой пектинэстеразой и пектинацетилэстеразой [62].

Как уже отмечалось выше, пектин сахарной свеклы содержит остаток феруловой кислоты [63], связанные сложноэфирными связями в основном с О2 остатков арабинозы и с О6 остатков галактозы нейтральных углеводных цепей. Боковые цепи арабиноз и галактанов состоят из остатков α -1,5-связанной L-арабинозы и β -1,4-связанной D-галактозы соответственно. Эти молекулы легко объединяются в димеры при обработке смесью H_2O /пероксида-

за или персульфатом аммония, и таким путем увеличивается вязкость и гелеобразование пектина сахарной свеклы. Около 20% общего числа остатков феруловой кислоты в пектине присутствуют в форме димера. Структурная идентификация полученных из пектина сахарной свеклы димерных олигосахаридов, связанных остатками феруловой кислоты, показала наличие ковалентных (внутри- и межмолекулярных) поперечных связей пектиновых арабиноз и галактанов через диферулоильные мостики в клеточных стенках сахарной свеклы [63].

Благодаря своим ценным физическим свойствам коммерческие пектины широко используются в качестве загустителей, гелей, адгезивов, эмульгаторов и стабилизаторов растворов.

ИСТОЧНИКИ ПЕКТИНОВ, ИЗУЧЕННЫХ В ПОСЛЕДНЕЕ ДЕСЯТИЛЕТИЕ (1998–2008 гг.)

Пектиновые полисахариды Европейского Севера России, изученные в Отделе молекулярной иммунологии и биотехнологии Института физиологии Коми НЦ УрО РАН, такие, как силенан – пектин смолевки обыкновенной *Silene vulgaris* (Moench) Garke (*Oberna behen* L.), танацетан – пектин пижмы обыкновенной *Tanacetum vulgare* L., лемнан – пектин ряски малой *Lemna minor* L., комаруман – пектин сабельника болотного *C. palustre* L. и некоторые другие, достаточно подробно рассмотрены в обзоре [6]. На них мы останавливаться не будем.

Растения рода *Lupinus* (люпин) могут служить источником получения ценных пектинов: установлено, что в них содержится, в зависимости от сорта, года и стадии вегетации, от 1,5 до 7% пектиновых веществ. Сорта с содержанием пектинов около 7% перспективны для промышленного получения пектинов. Пектины люпина обладают отличной набухающей и водопоглощающей способностью, образуя прочный гель при 2%-ной концентрации [64]. Мол. масса полученных пектинов в зависимости от способа экстракции варьирует в пределах 100–400 кДа, DM 65–85%. Основу их макромолекулы составляет D-галактуроновая кислота, из других моносахаридов идентифицированы в качестве основных компонентов галактоза и арабиноза. Пектин имеет сложное разветвленное строение и представляет собой смесь линейных галактуронов и высоковетвленных пектиновых полисахаридов [65].

Для расширения источников получения пектинов было предложено использовать **мандариновые корки**. Состав и свойства пектинов из мандариновых корок зависят от условий выращивания и от сорта мандаринов [66].

В качестве растительного сырья для получения пектина предложено использовать **лопух (род *Arc-tium*)**, который характеризуется высоким содержа-

нием пектиновых веществ [67]. Наибольшим содержанием отличаются черенки листьев (1.5%). В сухих выжимках лопуха накапливается до 21% пектиновых веществ, тогда как в сухих яблочных выжимках только 11%. Следовательно, черенки листьев лопуха могут конкурировать с традиционным сырьем для получения пектина. К сожалению, пектин лопуха плохо желирует, что связано с низкой DM.

Из тыквы пектин был получен экстракцией 0.1 M HCl после предварительного ферментализа с использованием трех ферментных препаратов: целлюлазы из *Trichoderma viride*, гемицеллюлазы из *Aspergillus niger* и гликозидазного комплекса из *Xanthomonas campestris* [68]. Метод оптимизирован получением пектина из пульпы тыквы с предварительной обработкой ферментным препаратом из *Asp. awamori* [69]. Основное действие ферментов заключается в расщеплении целлюлозы и других нерастворимых компонентов растительной ткани. Обработка очищенными ферментами известной специфичности позволяет не только выделить пектин, но и получить дополнительную информацию о его структуре и связях с другими компонентами клеточной стенки.

Следует отметить, что тыква представляет собой нетрадиционный, но весьма интересный и перспективный источник пектина. Пектин из тыквы дает гели в концентрациях, существенно более низких, чем коммерческий цитрусовый пектин. Использование ферментов обуславливает заметное увеличение выхода пектиновых веществ и ведет к полной солубилизации растительного материала.

Пектины амаранта выделены из самых различных видов этого широко распространенного растения [70]. На территории нашей страны встречается 17 видов амаранта и чаще всего *Amaranthus retroflexus* L., или щирица, известная как сорное растение. Многие виды амаранта находят применение в нетрадиционной медицине. Так, водный настой листьев этого растения используется при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, а также в качестве кровоостанавливающего средства. Отвар из верхушек *Am. cruentos* используется для лечения ревматизма, женских болезней и как средство от кашля. Отвары амаранта используются для выведения радионуклидов. Разработано несколько методов выделения пектина из амаранта. Хорошие результаты с высокой эффективностью выделения дает метод с использованием роторно-пульсационного аппарата, позволяющего тщательно измельчать сырье и подвергать его кавитационным и ультразвуковым воздействиям, в результате чего происходит дезинтеграция сырья с высокоэффективным извлечением пектина [71].

Пектин амаранта характеризуется высоким содержанием остатков D-галактуроновой кислоты (более 80%) и высокой DM (75%). По своей структуре пектин амаранта является типичным представи-

телем этого класса биополимеров: он имеет линейную область галактуронана (рамногалактуронана) и содержит разветвленную область RG-I, в котором боковые цепи построены преимущественно из остатков арабинозы и галактозы [70].

Рекомендовано применение пектина амаранта в медицине для снижения кровяного давления, в питании, а также в качестве регулятора роста и развития растений [70].

Новый пектин был выделен из листьев тайландского древесного вьющегося растения *Cissampelos pareira* (сем. Menispermaceae), распространенного в теплых областях Азии, Восточной Африки и Южной Америки [72]. Растение считается лекарственным и используется для лечения астмы, дизентерии, урологических заболеваний и травматических болей. Водные экстракты листьев образуют гели, которые используют в качестве десерта в Таиланде. Эти гели могут служить источником получения природных полисахаридов, в частности, пектина. Пектин состоит в основном из остатков галактуроновой кислоты (70–75%) с низкой DM и с небольшим количеством нейтральных моносахаридов. Пектин дает достаточно хороший гель, прочность которого зависит от присутствия ионов Na⁺, Ca²⁺ и сахарозы.

Из ягод вишни *Prunus dulcis* выделен биологически активный богатый арабином пектиновый полисахарид с мол. массой 762 кДа [73]. Высокоразветвленная арабиановая часть содержит основную цепь из 1,5-связанных остатков арабинозы, остальные связи присутствуют в соотношении 3 : 2 : 1 : 1 для t-Araf : 1,5-Araf : 1,3-Araf : 1,3,5-Araf соответственно, где t – терминальные остатки.

Показано, что сырой экстракт активизирует В- и Т-лимфоциты. Стимуляция лимфоцитов наблюдается также для кислой и нейтральной фракции.

Пектин подсолнечника, выделенный из головок и стеблей после удаления семян, относится к LM-пектинам [74]. Получен с большим выходом, чем из традиционных источников, таких, как цитрусы или яблоки. LM-пектин имеет степень этерификации 11%, а содержание галактуроновой кислоты варьирует от 77 до 85%, содержание ацетильных групп составляет около 2.5%. Пектин дает достаточно вязкие водные растворы и образует гели, по прочности сравнимые со стандартными коммерческими.

Из ириса *Iris pseudoacorus* выделена полисахаридная фракция, которая по всем данным представляет собой пектин [75]. Моносахаридный состав пектиновой фракции представлен галактуроновой кислотой (46.7%), галактозой и арабинозой в качестве преобладающих моносахаридов. Кроме того, обнаружены в небольших количествах рамноза и ксилоза. Полисахарид растворим в воде и дает вязкие растворы.

Из клубней картофеля *Solanum tuberosum* получен пектин RG-I [76]. Показано, что он регулирует развитие клубней картофеля [77]. К остаткам рамнозы присоединены в положение 4 боковые цепи, представляющие собой 1,4-связанный β -D-галактан и 1,5-связанный α -L-арабинан [47]. Дополнительное изучение пектина картофеля было проведено с помощью ферментативной обработки эндо- β -1,4-галактаназой и эндо- α -1,5-арабиназой или их комбинацией. Полученные продукты обработки были разделены и проанализированы с помощью моноклональных антител к пектиновым полисахаридам. Анализ показал наличие в пектине картофеля большого числа 1,4- β -D-галактановых боковых цепей, к некоторым из которых присоединены короткие боковые цепи, содержащие арабинозу. Кроме того, было обнаружено наличие 1,5- α -L-арабиновых боковых цепей, замещенных олигомерами 1,4- β -D-галактана (степень полимеризации > 4), а также присутствие 1,5- α -L-арабинов, резистентных к ферментативному расщеплению [76].

Из гороха *Pisum sativum* L. выделен ксилогалактуронан, для характеристики которого были использованы моноклональные антитела. В результате было показано, что эпитоп к моноклональным антителам, специфическим по отношению к ксилогалактуронану, представляет собой область ксилогалактуронана, сильно обогащенную ксилозой [78].

Пектиновые полисахариды олив, особенно экстрагируемые разбавленной щелочью [79], содержат большое количество арабинозы. Образцы, получаемые экстракцией холодными буферными растворами, имеют невысокую степень разветвленности. Эти полисахариды содержат, в основном, 1,5-связанные остатки арабинозы, примерно, 30% которых в главной цепи арабинана замещены по 3-положению. Количество 1,3,5-связанных остатков арабинозы возрастает до 70%, когда для экстракции пектиновых полисахаридов используются более сильные растворители (например, водный раствор оксалата аммония при нагревании до 60–70°C).

В пектиновых полисахаридах олив обнаружено два типа галактанов [80]. Большая часть галактанов с 1,3,6-связанными остатками галактозы зачастую ассоциированы с белками, содержащими гидроксипролин. Однако они могут представлять собой боковые цепи RG-I или отдельные гомополисахариды. Около 20–30% галактозных остатков присутствует в виде 1,4-связанного галактана.

В процессе созревания плодов оливы содержание пектинов заметно возрастает, моносахаридный состав их изменяется, а количество метиловых эфиров и ацетильных групп уменьшается. При этом молекулярно-весовое распределение полисахаридов меняется мало [79, 80].

Отходы производства оливкового масла служат ценным источником получения пектиновых веществ. Экстракт с высоким содержанием арабина-

нов, выделенный из такого сырья, был разделен на две фракции, после чего структура основного арабинана (M 8.4 кДа) была установлена с помощью метода метилирования и спектроскопии ЯМР [81]. Основная цепь его молекулы состоит из 1,5-связанных остатков α -L-арабинофуранозы. К главной цепи 1,3-связью присоединяются одиночные остатки α -L-арабинофуранозы. В небольшом количестве присутствуют 1,5-связанные терминальные остатки β -L-арабинофуранозы и дисахаридные звенья из 1,3-связанной α -L-арабинофуранозы, которые присоединяются по положению 3 главной цепи α -связями. Подобную структуру имеет пектиновый полисахарид из плодов оливы *Olea europaea* [79, 82], его содержание достигает 40% и основу составляют блоки сильноразветвленного RG-I, обогащенного арабинозой.

Пектины соевых бобов представлены двумя группами [83]. Первая группа – это пектины с 1,4-связанными остатками галактуроновой кислоты в качестве главной углеводной цепи. К этой группе принадлежат гомогалактуронан, RG-II и ксилогалактуронан.

Вторая группа представляет собой пектин с главной углеводной цепью RG-I с боковыми цепями арабинана, галактана или арабиногалактана. Отношение рамнозы к галактуроновой кислоте в этой группе пектинов варьирует между 0.05 : 1 и 1.0 : 1.0.

Diospyros kaki – китайское растение сем. Ebenaceae – широко распространено в тропиках и субтропиках. В китайской традиционной медицине оно используется для лечения главным образом икоты. Пектин выделен из листьев данного растения экстракцией горячей водой с последующей хроматографией на DEAE-целлюлозе и гель-фильтрацией на сефакриле S-300 [84]. Он представляет собой гетерогликан с основной цепью из повторяющихся дисахаридных остатков [$\rightarrow 4$]- α -GalAp-(1 $\rightarrow 2$)- α -Rhap-1 \rightarrow] с 58.7%-ным замещением по O4-положению остатков рамнопиранозы β -1,4-связанными остатками ксилопиранозы и β -1,3-, β -1,6-связанными остатками галактопиранозы (галактан). Боковые цепи дополнительно содержат остатки арабинофуранозы по 2-положению β -1,4-связанных остатков ксилозы и по 3-положению β -1,6-связанных остатков галактозы.

Пектин стимулирует пролиферацию В-лимфоцитов, индуцированную с помощью липополисахарида, но не стимулирует пролиферацию Т-лимфоцитов, индуцированную конканавалином А. Показано, что остатки арабинозы в боковых цепях не необходимы для иммунологической активности. Определяющей является главная цепь галактуронана.

Centella asiatica используется в Китае и Индии в качестве седативного, антиязвенного средства и препарата для лечения проказы. Из этого растения выделен пектин [85], содержащий остатки Rha, Ara, Gal, Glc и GalA в мольном отношении

1.0 : 0.6 : 1.5 : 0.2 : 1.1. Было установлено, что он имеет главную цепь из дисахаридного повторяющегося звена: $\rightarrow 4\text{-}\alpha\text{-D-GalpA}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap-1}\rightarrow$ и, таким образом, принадлежит к группе RG-I. Боковые цепи присоединены преимущественно 1,4-связью к остаткам рамнопиранозы кора. Они представляют собой цепи из остатков арабинозы, галактозы и арабинозы с галактозой и, кроме того, имеются короткие глюкановые цепи. Примерно 45% остатков Rhap в коре замещено боковыми цепями. Остатки арабинозы образуют в большинстве олигоарабинозильные боковые цепи и изредка присоединены к 1,6-связанным остаткам галактозы.

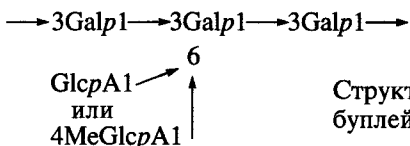
Пектин не обладает иммунологической активностью. Но некоторые его производные, например, лишённые ацетильных групп и содержащие меньшее количество остатков арабинозы, обнаруживают иммуностимулирующую активность. Обработка периодатом и удаление 1,6-связанных остатков Gal также даёт производное с иммуностимулирующей активностью. Наибольшей активностью обладают производные, содержащие кор с небольшим количеством боковых цепей.

Некоторые виды кактусов (сем. Cactaceae) находят практическое применение [86–89]. В частности, опунция *Opuntia ficus indica* Mill. культивируется в Чили как фруктовое растение, а в ряде стран молодые побеги этого кактуса также потребляются человеком. Из кожуры фруктов получен пектиновый полисахарид, имеющий главную цепь гомогалактуронана из $\alpha\text{-1,4}$ -связанных остатков *D*-галактуроновой кислоты, отдельные участки которого соединены остатками $\alpha\text{-1,2}$ -связанной *L*-рамнозы. Боковые цепи представляют собой $\alpha\text{-1,5-L}$ -арабинан и $\beta\text{-1,4-D}$ -галактан. Кроме того, описано наличие в эндосперме семян опунции пектинов, обогащённых арабином.

Из женьшеня *Panax ginseng* С.А. Мей. (сем. Аралиaceae) выделена и обстоятельно изучена японскими исследователями [90] целая серия пектиновых полисахаридов. Структура и физиологическая активность некоторых из них подробно рассмотрена в недавнем обзоре [91].

Совсем недавно [92] из женьшеня выделен ещё один кислый пектиноподобный полисахарид, обладающий высокой антиадгезивной активностью против патогенных бактерий, в частности, против адгезии бактерии *Helicobacter pylori*, являющейся одним из основных этиологических агентов хронического гастрита, язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, карциномы желудка и лимфоидных опухолей, эпителиальными клетками ЖКТ. Данный пектиновый полисахарид имеет мол. массу 12 кДа и состоит из остатков галактуроновой и глюкуроновой кислот, рамнозы, арабинозы и галактозы. Частичный гидролиз полисахарида пектиназой даёт олигосахаридную фракцию, активность которой сравнима с активностью исходного биополимера.

Володушка *Bupleurum falcatum* (сем. Umbelliferae) широко распространённое в Японии, Китае и в Приморье лекарственное растение, корни которого традиционно используются для лечения хронического гепатита, нефротического синдрома и различных аутоиммунных заболеваний. Физиологически активный пектиновый полисахарид, названный буплейран 2Пс, был обстоятельно изучен группой японских исследователей во главе с проф. Ямада [90, 93]. Ими было установлено строение буплейрана 2Пс и структура его антигенного эпитопа. Пектин содержит примерно 70% $\alpha\text{-1,4}$ -связанной *D*-галактопиранозилурановой кислоты, 30% которой этерифицированы метанолом. Часть остатков галактуроновой кислоты представляет собой точки разветвления углеводной цепи пектинового полисахарида. Кроме того, буплейран 2Пс имеет типичную разветвленную область RG-I. В состав полисахарида входит также минорная область RG-II, содержащая те же редкие моносахаридные остатки: апиозу, АсеА, КДО и ДНА. Было показано, что буплейран 2Пс обладает высокой противоязвенной и антикомплемментарной активностью. При внутривенном введении пектина образуются антитела, а полисахарид обнаруживается в печени. В случае перорального введения полисахарид обнаруживается также в печени и в пейеровых бляшках. Установлено, что антигенный эпитоп антиязвенного буплейрана 2Пс находится на внешней части разветвленной области и представляет собой два разных олигосахарида с терминальными боковыми остатками глюкуроновой кислоты или 4-*O*-метилглюкуроновой кислоты, которые присоединены 1,6-связью к галактановой цепи [94]:



Структура эпитопа буплейрана 2Пс

Кроме того, буплейран 2Пс обладает митогенным действием: он пролиферирует В-клетки в отсутствие макрофагов, и активированные В-клетки трансформируются в антителообразующие клетки в присутствии интерлейкина ИЛ-6. Пектин усиливает также секрецию макроглобулина IgM из нормальных мышиных В-клеток. Благодаря этому индуцируется продолжительная клеточная пролиферация. Когда В-клетки стимулируются буплейраном, то фосфорилируется протеин ретинобластомы и усиливается экспрессия циклинов, которые регулируют клеточный цикл, что коррелирует с клеточной пролиферацией. Разветвленная область пектина усиливает секреторную активность ИЛ-6, обуславливая повышение секреции макроглобулина [95].

Из листьев подорожника *Plantago major* L. (сем. Plantaginaceae) выделены два полисахарида с высокой активностью в отношении комплемента: араби-

ногалактан РМІ и пектиновый полисахарид РМІІ [96]. Первый полисахарид относится к арабиногалактанам типа АГ-ІІ, состоит из 1,3-связанного галактанового кора, разветвленного 1,6-связанными боковыми галактановыми цепями, присоединенными 1,6-связью к главной цепи. К этим боковым цепям присоединены 1,3-связью терминальные и 1,5-связанные остатки арабинофуранозы. Кроме того, в состав РМІ входит белковая компонента, характерная для АГ-ІІ. Пектиновый полисахарид РМІІ имеет типичную структуру RG-I [91].

Изучение взаимодействия человеческого комплемента и РМІІ [91, 97] показало, что РМІІ является мощным активатором как классического, так и альтернативного пути активации комплемента, вызывая секрецию человеческого иммуноглобулина IgG, что имеет прямое отношение к хорошо известному ранозаживляющему эффекту листьев подорожника большого *P. major*.

В опытах на мышах показано, что РМІІ при систематическом профилактическом введении хорошо защищает от пневмококковой инфекции и что этот протективный эффект обусловлен стимуляцией врожденного, а не адаптивного иммунитета [91, 98–100].

Аргановое дерево (*Argania spinosa* L.) сем. Sapotaceae является эндемиком юго-западного Марокко [101, 102], имеет твердую древесину и дает плоды, подобные оливам. Оно защищает почву от водной и ветровой эрозии, различные части растения находят широкое и разнообразное применение: семена используются для получения ценного масла для пищевых, косметических и медицинских целей (снижают уровень холестерина, улучшают кровоток); вещества, входящие в состав полимеров клеточных стенок, используют в пищевой, косметической промышленности и в качестве лекарственных препаратов.

Наряду с целлюлозой, в состав клеточных стенок растения входят пектины, арабиногалактан-протеиновый комплекс и ксилоглюкан.

Из фруктовой пульпы выделены и фракционированы гомогалактуронан, RG-I и RG-II в составе фракции пектиновых веществ. RG-I является основным составляющим пектина и содержит, наряду с галактуроновой кислотой, большое количество остатков арабинозы и меньшее число остатков галактозы в виде разветвленных боковых цепей. Остатки других моносахаридов: глюкозы, ксилозы, апиозы, глюкуроновой кислоты, – входят в состав RG-I как минорные компоненты. Арабинаны и/или арабиногалактаны входят в состав пектиновой фракции в свободном виде либо как часть боковых цепей RG-I. Кроме того, не исключено наличие галактановых боковых цепей. RG-II присутствует в пектиновой фракции как минорный полисахарид в виде димера. Остатки арабинозы составляют 34% всех моносахаридов этого полисахарида, что значи-

тельно превышает содержание арабинозы в RG-II большинства других растений [102]. Для сравнения, например, содержание арабинозы в RG-II *Arabidopsis thaliana* составляет 14% [103], а в RG-II тыквы всего 9% [104].

Персик (*Persica vulgaris* L.) сем. Rosaceae выращивается в странах теплоумеренного и субтропического пояса как плодовая культура. В Китае произрастает шесть видов этих растений. Имеется много различных сортов, которые выращиваются в Средней Азии, на Кавказе, на юге Украины, в Молдавии. Несмотря на сравнительно широкое распространение персиков, пектиновые вещества их плодов изучены мало. Имеется лишь ряд работ по экстракции пектина из плодов персика [105–108]. Изучено влияние температуры, pH и времени кислотной обработки на выход пектина из свежего и хранившегося шрота персиков. В зависимости от pH и температуры выход пектина колеблется от 2 до 10%. Наиболее высокий выход пектина был получен при более высокой температуре и при низких значениях pH. DM во всех случаях остается высокой и колеблется в пределах от 72.1 до 95.4%. Кроме того, было обнаружено, что выход пектина из хранившихся выжимок был значительно выше, чем из свежих, но при этом снижается DM и удельная вязкость растворов.

Выход пектиновых веществ зависит также от соотношения этанола и экстракта при осаждении пектина. Более высокий выход и величина DM отмечается при увеличении этого соотношения. Максимальный выход ($9.94 \pm 2\%$) был получен при соотношении этанол–экстракт, 1.5 : 1.0 и при времени кислотной обработки около 120 мин [108].

Пектин шпината (*Spinaca oleracea* L.) сем. Chenopodiaceae был изучен с использованием обработки клеточных стенок суспензионной культуры ферментом дризелазой [109], которая легко гидролизует гликозильные связи α -D-GalpA и α -L-Rhap в гомогалактуронане и RG-I после предварительного удаления сложноэфирных метильных групп обработкой холодной разбавленной щелочью. Дризелаза, кроме того, способна гидролизовать частично и полностью метилэтерифицированные олигогалактурониды, давая свободную GalA и метанол. Однако другие сложные эфиры (ацетаты, ферулоильные эфирные группы) резистентны к действию дризелазы, в результате при ферментоллизе могут быть выделены олигосахариды, несущие O-ацетильные или O-ферулоильные сложноэфирные группы. Кроме того, наличие O-ацетильных групп защищает одну или несколько сложноэфирных метильных групп от гидролиза дризелазой. Это дает возможность картирования сложноэфирных метильных и ацетильных групп внутри кора пектина. Для пектина шпината в результате ферментативного гидролиза дризелазой получены олигогалактурониды и рамногалактурониды. Пять из шести олигосахаридов из гомогалактуронана содержали остатки 3-O-

ацетил-GalpA, в то же время метилэтерифицированные остатки GalA соседствовали как с 2-*O*-ацетил-GalA, так и с 3-*O*-ацетил-GalA. Олигосахарид GalA-Rha-GalA-Rha-GalA, полученный из RG-I также содержал остатки 3-*O*-ацетил-GalA.

Таким образом, распределение сложноэфирных метильных и ацетильных групп в галактуронане и RG-I пектина шпината нерегулярно и далеко от полного выяснения [105].

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВ

Желирующие свойства пектиновых полисахаридов в наибольшей степени зависят от степени метилэтерифицирования (DM) [33, 110, 111].

Пектины широко используются как желирующие агенты, стабилизаторы растворов, загустители, адгезивы и эмульсификаторы во многих пищевых продуктах. Показано, что в образовании пектиновых гелей важную роль играет сахароза, которая может стабилизировать структуру узловых зон гелеобразования [1, 112].

При взаимодействии белков и пептидов с пектинами образуются растворимые и нерастворимые комплексы, строение которых зависит от соотношения биополимеров и значения pH [113–115]. При этом наблюдается образование ковалентной связи между остатками тирозина белка и карбоксильной группой уроновой кислоты пектина, которое может приводить к созданию пектиновой сетки. В то же самое время существует предположение об образовании ионных комплексов белков с пектинами [114, 116].

Глобулярные белки, такие, как бычий сывороточный альбумин (BSA) или β -лактоглобулин, образуют гели, при смешении которых с LM-пектином образуются смешанные гели, при этом при образовании гелей идет кинетическое соревнование между гелеобразованием и процессом фазового разделения. Контроль относительных скоростей этих процессов с помощью внешних факторов, таких, как условия среды, ведет к широкому диапазону микроструктур [116, 117]. Процесс образования геля при взаимодействии пектиновых полисахаридов и глобулярных белков изучается очень широко. Описаны различные структуры и реологические свойства образующихся гелей, в зависимости от природы биополимеров и условий гелеобразования (см., например, [117–125]). При этом установлено, что решающую роль в гелеобразовании смесей глобулярных белков с пектином играет присутствие катионов Na^+ и Ca^{2+} и их соотношение [117]. Увеличение количества пектина и концентрации кальция делает смешанный гель прочнее [119].

В процессе обработки и хранения гелей могут иметь место различные взаимодействия между пектином и белком или пептидом: гидролиз сложноэфирных групп в пектине, декарбоксилирование,

β -элиминация или гидролиз гликозидных связей, обусловленный присутствием пектиназы в смеси. Эти процессы следует иметь в виду при получении пектин-белковых гелей [126].

Высокая биоадгезивная способность пектинов была использована для получения лекарственного препарата на основе лактоферрина, гликопротеина молока, который обладает бактерицидным действием в лечении хронического воспаления при стоматите [127]. При этом было показано, что НМ-пектины лучше всего подходят для получения биоадгезивных таблеток, поскольку, наряду с высокой биоадгезивной силой, обладают способностью освобождать действующее лекарственное начало. Более того, этот процесс может регулироваться концентрацией Са-ионов, которые перекрестно реагируют с фрагментом галактуронана пектиновой макромолекулы и способствуют освобождению лактоферрина.

Хорошо известно, что гелеобразующая способность пектинов зависит от многих факторов, включая DM, локализацию сложноэфирных метильных групп, pH, концентрацию биополимера, концентрацию ионов кальция, ионную силу раствора, температуру и т.д. [72, 110, 128–130].

LM-пектины образуют гели в присутствии ионов кальция. Коммерческие LMA-пектины для желирования требуют меньшего количества кальция и менее чувствительны к синерезису, вызванному высокой концентрацией ионов кальция, при этом гелеобразование еще и термообратимо [131].

Диапазон концентраций ионов кальция, при которых образуются прочные гели, относительно узок в том случае, если гелеобразование происходит в отсутствие других солей или при использовании лишь NaCl. Этот диапазон расширяется в сторону больших концентраций Ca^{2+} в присутствии цитрата натрия и тартрата K, Na, как это было показано при изучении влияния этой смеси солей на гелеобразование LMA-пектина [128]. Эти соли делают гели более эластичными и термообратимыми даже при механическом разрушении. При обработке НМ-пектинов пектинметилэстеразой образуются LM-пектины, поведение которых в растворах заметно отличается от поведения НМ-пектинов и сильно зависит от концентрации одновалентных катионов [129, 132]. Полученный LM-пектин характеризуется более высокой удельной вязкостью, чем НМ-пектин, при растворении в присутствии одновалентных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ в концентрации от 0.005 до 0.05 M, в то время как НМ-пектин имеет более высокую удельную вязкость в присутствии 0.2 M одновалентных солей. Интересно отметить, что в процессе трансформации НМ-пектина в LM-пектин наблюдается существенное увеличение M_w , что, по видимому, связано с агрегацией молекул образующегося LM-пектина [129, 132].

Смеси НМ- и LM-пектинов часто используются в пищевой промышленности для производства продуктов с определенными свойствами. Большие вариации в реологическом поведении и в микроструктуре смешанных гелей НМ- и LM-пектинов могут быть получены при изменении условий гелеобразования [130, 133, 134]. Сильный синергический эффект в реологическом поведении был отмечен для смешанных гелей в присутствии Ca^{2+} и 60% сахарозы при pH 3, т.е. в условиях, способствующих гелеобразованию как НМ-, так и LM-пектинов.

При получении гелей со сниженным содержанием сахарозы также наблюдается сильный синергический эффект в реологическом поведении смешанных гелей, в которых концентрация НМ-пектина втрое превышает концентрацию LM-пектина. При этом смешанный гель с более низкой концентрацией сахарозы имеет те же самые реологические показатели, как и НМ-пектин в присутствии сахарозы со значительно более высокой концентрацией [130].

Интересные результаты были получены при изучении гелеобразующих свойств природного цитрусового пектина (DM 64%), который предварительно этерифицировали метанолом в пектин с более высоким DM или омыляли, получая пектин с более низким значением DM, а затем полученные образцы восстанавливали боргидридом натрия [110]. При этом две трети карбоксильных групп галактуронана превращались в первично-спиртовые группы, и только одна треть оставалась в виде свободных карбоксильных групп. В итоге полученные образцы давали растворы с намного более высокой динамической вязкостью и с более высокими реологическими показателями. Ранее было показано [135], что гелеобразование и последующая устойчивость гелей обуславливаются водородными связями и гидрофобными взаимодействиями, в частности, между гидроксильными группами галактуронана и сахарозой, а также между сложноэфирными метильными группами соответственно. В отсутствие сахарозы вышеуказанные связи слабы и образование геля не наблюдается. В случае модифицированного омылением цитрусового пектина имеет место увеличение числа гидроксильных групп, что приводит к образованию значительно большего количества водородных связей. В результате, для стабилизации остающихся гидрофобных взаимодействий и для образования гелей требуется меньше сахарозы, чем в случае исходного цитрусового пектина [110].

Гелевые матрицы на основе биополимеров, в том числе и пектиновых веществ, широко используются в пищевой, сельскохозяйственной и фармацевтической промышленности как системы инкапсулирования с последующим освобождением активных веществ. Одним из направлений в пищевой технологии [136–138] является высвобождение из

коллоидных растворов или гелей соединений, обладающих ароматом. Показано, что сила запаха, выделяющегося из коллоидных растворов или гелей, ослабевает с ростом концентрации и увеличением прочности геля из-за прямого связывания веществ, обладающих ароматом, с полимерными цепями [136, 138–140]. В качестве примера изучены гели цитрусового НМ-пектина при различных его концентрациях для консервации запаха лимонена и получена корреляция между снижением интенсивности выделяющегося запаха и увеличением прочности геля [138].

В настоящее время в биополимерной области для создания систем инкапсулирования и приготовления покрытий, которые позволяют контролировать клеточную адгезию, предлагаются биополиэлектролитные мультислои [141, 142]. Изучено образование мультислоев при взаимодействии цитрусового пектина (DM 36.6%) со слабыми противоположно заряженными полиэлектролитами: поли-L-лизин и хитозаном [143–145]. Поли-L-лизин может поперечно сшивать молекулярные сетки пектина и связываться с поверхностью пектиновой макромолекулы с высокой аффинностью. Пектин и хитозан в соотношении 1.2 : 1 при pH 5.6 образуют на твердой поверхности чередующиеся слои пектина и хитозана, при этом происходит связывание с поверхностью. Мультислойное образование наблюдается при pH, когда оба полимера несут заряд на макромолекулах. Толщина индивидуального слоя зависит от концентрации биополимера. Изменения pH, подавляющие заряд одного из полиэлектролитов, приводят к разрушению мультислойной композиции, что свидетельствует о важности электростатического взаимодействия в образовании и стабильности мультислоев [145].

ВЛИЯНИЕ ПЕКТИНОВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ

Пектины выполняют важные биологические функции в растениях [1, 29]. Они являются регуляторами ионного и водного обмена, участвуют в структурообразовании клеточных стенок растений, способствуют прорастанию семян и росту проростков, обеспечивают тургор растений и т.д. На примере пектинов стеблей и листьев льна *Linum usitatissimum* L. изучены изменения в составе и структуре пектиновых веществ в процессе роста и развития растения [146]. Содержание пектинов в стеблях растения снижается от 7 в начальной стадии развития до 2% в фазе увядания, в то время как их содержание в листьях в в процессе развития остается постоянным (~4%). В пектиновых полисахаридах стебля содержание галактуроновой кислоты увеличивается с 53 до 66% в фазе увядания, в то время как в пектинах листьев наблюдаются лишь незначительные изменения в процессе роста растения. Следует отметить высокую DM, равную 80–100%, пектиновых

полисахаридов льна, которая слабо меняется в процессе развития растения. Степень ацетилирования играет важную роль в развитии растения, составляет 23–40% и лишь слегка увеличивается с ростом и развитием растения. Пектиновые вещества имеют высокую молекулярную массу и синтезируются на начальной стадии развития растения [146]. Содержание растворимых β -галактанов, локализованных в стеблях льна, падает в процессе развития растения: они либо разрушаются, либо фиксируются внутри клеточных стенок [147].

Показано, что в процессе созревания плодов наблюдается обусловленная действием полигалактуроназы солнобилизация пектиновых полисахаридов и выделение этилена, способствующее созреванию плодов. У разных плодов эти процессы протекают по-разному [148–153]. Так, например, скорость выделения этилена плодами перувианской вишни (физалис *Physalis peruviana* L.) возрастает в процессе их созревания и достигает максимального уровня на 50 день после цветения, что сопровождается синхронным выделением CO_2 , а повышенный уровень полигалактуроназной активности хорошо коррелирует с увеличением количества выделяющегося этилена [152]. Следует отметить, что размягчение плодов всегда ассоциируется с уменьшением количества нерастворимой формы пектиновых веществ, что контролируется специфическими ферментами, в первую очередь, полигалактуроназой [152, 153].

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИНОВ

Пектины обладают широким спектром физиологической активности [133, 154], в том числе иммуномодулирующим действием [1, 155]. Хорошо известно и гастропротективное действие пектинов [1, 156, 157].

Пектины являются неотъемлемой частью пищи человека на всех этапах его эволюционного развития, что обусловило практически идеальную адаптацию к ним человеческого организма [154].

Очень ценным представляется антиканцерогенное и/или антиметастатическое действие пектинов, выявленное на примере яблочного пектина в экспериментальных моделях карциногенеза кишечника и метастазов печени. В Японии запатентовано использование яблочного пектина для лечения рака кишечника.

Показано, что пектины с разной степенью этерификации, так же как и полученные из них олигосахариды, индуцируют апоптоз аденокарциномы HT29 толстой кишки человека *in vitro*. Наибольший эффект наблюдали при использовании олигосахаридных препаратов, полученных из LM-пектинов [158].

Считается, что пектиновые полисахариды связывают на поверхности раковых клеток белки, ответственные за адгезию опухолевых клеток здоровыми тканями. Фирменный препарат, представляющий собой модифицированный цитрусовый пектин, подавляет рост раковых клеток и метастазирование [159, 160]. Показано, что он же увеличивает время удвоения простато-специфического антигена, основного онкомаркера аденокарциномы предстательной железы, примерно у 70% мужчин, страдающих раком предстательной железы [161].

К тому же модифицированный цитрусовый пектин способствует выведению из организма токсичных элементов с мочой [160].

Обращает на себя внимание использование пектина в качестве матрицы-носителя биологически активных компонентов или лекарственных препаратов [162, 163]. К таковым относятся продукты взаимодействия цитрусового пектина с антигельминтными препаратами. Изучена иммобилизация противотуберкулезного препарата изониазида на пектиновых веществах и показано, что полученный препарат обладает более высокой туберкулостатической активностью по сравнению с чистым изониазидом. Перспективно также использование химически модифицированных пектинов в качестве носителей лекарственных препаратов для лечения кишечника. Эффективен для этих целей кросс-связанный пектин, менее растворимый и менее подверженный деградации в организме, а также кальций-пектинатный гель [162, 163], содержащий NaHCO_3 и CaCO_3 . Эти гели характеризуются высокой пористостью и хорошей плотностью. Подкисление среды гелеобразования увеличивает размеры пор, что обеспечивает хорошее и быстрое освобождение лекарственного препарата в нужном месте. С другой стороны, метод позволяет регулировать реализацию лекарства, добиваясь его пролонгированного выделения [163].

Пектины привлекают все возрастающий интерес в гастроэнтерологической медицине в качестве препаратов перорального применения и в качестве терапевтических средств для лечения заболеваний, связанных с раздражениями слизистых оболочек. Кроме того, пектины используются как физический барьер для защиты эпителия от оппортунистических микроорганизмов в период стресса [164–167]. Среди разных типов действия пектинов на ЖКТ предметом наиболее интенсивного изучения является взаимодействие со слизью, при этом показано, что пектины связываются с муцином, основным компонентом слизи ЖКТ, образуя гелевую сетку [167]. Таким путем пектиновые полисахариды, усиливая защитные барьерные свойства слизи, могут быть использованы для лечения поврежденный ЖКТ и инфекционных заболеваний. Изменяя молекулярные характеристики пектина, можно из-

менять прочность образующихся гелей и картину распределения пектина в пектин-муциновом комплексе. Это дает возможность регулировать взаимодействие пектина с муцином для того, чтобы удовлетворять требованиям доставки лекарств и для клинической терапии [168].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пектиновые вещества представляют собой многоплановое семейство сложных растительных полисахаридов, которые составляют функционально важную часть первичных клеточных стенок.

В настоящее время достигнуты очень большие и принципиально важные успехи, особенно в выяснении основных черт химического строения, физико-химических свойств и биологической активности. Но еще многие вопросы предстоит решить для того, чтобы осознанно и целенаправленно использовать этот обширный класс природных соединений для лечения различных заболеваний и для увеличения продолжительности активной жизни человека.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке ведущей научной школы НШ-2383.2008.4, гранта РФФИ № 06-04-48079, Интеграционного проекта фундаментальных научных исследований УрО РАН и СО РАН, программы Президиума РАН “Фундаментальные науки – медицине”, программы Президиума РАН “Молекулярная и клеточная биология”, Фонда содействия отечественной науке.

Автор выражает глубокую благодарность ст. инженеру Института физиологии Коми НЦ УрО РАН Овчинниковой Ю.А. за помощь в оформлении данного обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оводов Ю.С. // Биоорг. химия. 1998. Т. 24. С. 483–501.
2. Kertesz Z.I. The Pectic Substances. N.Y. – Lnd: Interscience Publ., 1951.
3. Hirst E.L., Jones J.K.N. // Adv. Carbohydr. Chem. 1946. V. 2. P. 235–271.
4. Aspinall G.O. // Adv. Carbohydr. Chem. 1959. V. 14. P. 429–468.
5. Ovodov Yu.S. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 42. P. 351–369.
6. Оводов Ю.С. // Север: наука и перспективы инновационного развития. / Ред. Лаженцев В.Н. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2006. С. 236–255.
7. Henglein F.A. // Handbuch der Pflanzenphysiologie. 1958. Bd. VI. P. 405–464.
8. Joslyn M.A. // Adv. Food Res. 1962. № 11. P. 1–25.
9. Endress H.-U. // The Chemistry and Technology of Pectin / Ed. Walter B.H. San Diego: Acad. Press, 1991. P. 251–268.
10. Voragen A.G.J., Pilnik W., Thibault J.-F., Axelos M.A.V., Renard C.M.C.G. // Food Polysaccharides and their Applications / Ed. Stephen A.M. N.Y.: Marcel Dekker, 1995. P. 287–339.
11. Behall K., Reiser S. // Chemistry and Function of Pectins / Eds Fishman M.L., Jan J.J. Washington. DC: Am Chem. Soc., 1991. P. 248–265.
12. Schols H.A., Voragen A.G.J. // Pectins and their Manipulation / Eds Seymour G.B., Knox J.P. Oxford: Blackwell Publ., 2002. P. 1–29.
13. Round A.N., MacDougall A.J., Ring S.G., Morris V.J. // Carbohydr. Res. 1997. V. 303. P. 251–253.
14. Round A.N., Rigby N.M., MacDougall A.J., Ring S.G., Morris V.J. // Carbohydr. Res. 2001. V. 331. P. 337–342.
15. Mimmo T., Marzadori C., Montecchio D., Gessa C. // Carbohydr. Res. 2005. V. 340. P. 2510–2519.
16. Cozzolino R., Malvagna P., Spina F., Giori A., Fuzzati N., Anelli A., Garozzo D., Impallomeni G. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 263–272.
17. Оводова П.Г., Попов С.В., Бушинева О.А., Головченко В.В., Чижов А.О., Клинов Д.В., Оводов Ю.С. // Биохимия. 2006. Т. 71. С. 666–671.
18. Zandleven J., Beldman G., Bosveld M., Schols H.A., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 495–503.
19. Zandleven J., Sorensen S.O., Harholt J., Beldman G., Schols H.A., Scheller H.V., Voragen A.G.J. // Phytochemistry. 2007. V. 68. P. 1219–1226.
20. Balance S., Borsheim K.Y., Inngjerdingen K., Paulsen B.S., Christensen B.E. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. P. 104–115.
21. Einhorn-Stoll U., Kunzen H., Dongowski G. // Food Hydrocoll. 2007. V. 21. P. 1101–1112.
22. Winning H., Viereck N., Norgaard L., Larsen J., Engelsen S.B. // Food Hydrocoll. 2007. V. 21. P. 256–266.
23. Yapo B.M., Lerouge P., Thibault J.-F., Ralet M.-C. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 69. P. 426–435.
24. Kirby A.R., MacDougall A.J., Morris V.J. // Food Biophys. 2006. V. 1. P. 51–56.
25. Keegstra K., Talmadge K., Bauer W.D., Albersheim P. // Plant Physiol. 1973. V. 51. P. 188–199.
26. Yang H., Wang Y., Lai S., An H., Li Y., Chen F. // J. Food Sci. 2007. V. 72. P. 65–75.
27. Fischman M.L., Cooke P.H., Coffin D.R. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 334–341.
28. Fischman M.L., Cooke P.H., Chau H.K., Coffin D.R., Hotchkiss A.T., Jr. // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 573–601.
29. Willats W.G.T., Mc Cartney L., Mackie W., Knox J.P. // Plant Mol. Biol. 2001. V. 47. P. 9–27.

30. O'Neill M.A., York W.S. // The Plant Cell Wall / Ed. Rose J.K.C. Oxford: Blackwell Publ. Ltd. Ann. Plant Rev., 2003. V. 8. P. 1–54.
31. Oosterveld A., Beldman G., Schols H.A., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Res. 1996. V. 288. P. 143–153.
32. Schols H.A., Bakx E.J., Shipper D., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Res. 1995. V. 279. P. 265–279.
33. Новосельская И.Л., Воронаева Н.Л., Семенова Л.Н., Рашидова С.Ш. // Химия природн. соед. 2000. № 1. С. 3–11.
34. Guillion F., Thibault J.-F. // Carbohydr. Res. 1989. V. 190. P. 85–96.
35. Vidal S., Doco T., Williams P., Pellerin P., York W.S., O'Neill M.A., Glushka J., Darvill A.G., Albersheim P. // Carbohydr. Res. 2000. V. 326. P. 277–294.
36. Strasser G.R., Amado R. // Carbohydr. Polym. 2002. V. 48. P. 263–269.
37. O'Neill M.A., Albersheim P., Darvill A.G. // Methods in plant biochemistry. V. 2. Carbohydrates / Ed. Dey P.M. London: Acad. Press, 1990. P. 415–441.
38. O'Neill M.A., Warrenfeltz D., Kates K., Pellerin P., Doco T., Darvill A.G., Albersheim P. // J. Biol. Chem. 1996. V. 271. P. 22923–22930.
39. Darvill A.G., Mc Neill M., Albersheim P. // Plant Physiol. 1978. V. 62. P. 418–422.
40. Spellman M.W., Mc Neill M., Darvill A.G., Albersheim P., Henrick K. // Carbohydr. Res. 1983. V. 122. P. 131–153.
41. Stevenson T., Darvill A.G., Albersheim P. // Carbohydr. Res. 1988. V. 179. P. 269–288.
42. Karkhanis Y.D., Zeltner J.Y., Jackson J.L., Carlo D.J. // Anal. Biochem. 1978. V. 85. P. 595–601.
43. Hilz H., Williams P., Doco T., Schols H.A., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 521–528.
44. Ishii T., Matsunaga T. // Carbohydr. Res. 1996. V. 284. P. 1–9.
45. Ishii T., Matsunaga T., Pellerin P., O'Neill M.A., Darvill A.G., Albersheim P. // J. Biol. Chem. 1999. V. 274. P. 13098–13104.
46. Ishii T., Matsunaga T. // Phytochemistry. 2001. V. 57. P. 969–974.
47. Ridley B.L., O'Neill M.A., Mohnen D. // Phytochemistry. 2001. V. 57. P. 929–967.
48. O'Neill M.A., Ishii T., Albersheim P., Darvill A.G. // Ann. Rev. Plant Biol. 2004. V. 55. P. 109–139.
49. Aldington S., Fry S.C. // J. Exp. Bot. 1994. V. 45. P. 287–293.
50. Guillotin S.E. Studies on intra- and intermolecular distributions of substituents in commercial pectins. The Netherlands: Wageningen Univ., 2005. P. 4–24.
51. Guillotin S.E., Bakx E.J., Boulenguer P., Mazoyer J., Schols H.A., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Polym. 2005. V. 60. P. 391–398.
52. Guillotin S.E., van Loey A., Boulenguer P., Schols H.A., Voragen A.G.J. // Food Hydrocoll. 2007. V. 21. P. 85–91.
53. Gnanasambandam R., Procter A. // Food Chem. 2000. V. 68. P. 327–332.
54. Huisman M.M.H., Oosterveld A., Schols H.A. // Food Hydrocoll. 2004. V. 18. P. 665–668.
55. Savary B.J., Nuñez A. // J. Chromatogr. 2003. V. 1017. P. 151–159.
56. Ström A., Ralet M.-C., Thibault J.-F., Williams M.A.K. // Carbohydr. Polym. 2005. V. 60. P. 467–473.
57. Zhong H.-J., Williams M.A.K., Goodall D.M., Hansen M.E. // Carbohydr. Res. 1998. V. 308. P. 1–8.
58. Jiang C.-M., Wu M.C., Chang W.-H., Chang H.-M. // J. Agr. Food Chem. 2001. V. 49. P. 5584–5588.
59. Williams M.A.K., Foster T.J., Schols H.A. // J. Agr. Food Chem. 2003. V. 51. P. 1777–1782.
60. Ström A., Williams M.A.K. // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 1711–1716.
61. Rolin C. // Pectins and their manipulation / Eds Seymour G.B., Knox J.P. Oxford: Blackwell Publ., 2002. P. 222–239.
62. Leroux J., Langendorff V., Schick G., Vaisnav V., Mazoyer J. // Food Hydrocoll. 2003. V. 17. P. 455–462.
63. Oosterveld A., Beldman G., Searle van Leeuwen M.J.F., Voragen A.G.J. // Carbohydr. Polym. 2000. V. 43. P. 249–256.
64. Ralet M.-C., André-Leroux G., Quéméner B., Thibault J.-F. // Phytochemistry. 2005. V. 66. P. 2800–2814.
65. Соснина Н.А., Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Минзанова С.Т., Карлин В.В., Еникеев К.М., Коновалов А.И., Лапин А.А., Кононов А.С., Такунов И.П. // Химия природн. соед. 2000. № 1. С. 32–34.
66. Туроходжаев М.Т., Ходжаева М.А., Иванова И.А. и др. // Химия природн. соед. 2000. № 5. С. 570–572.
67. Мкртчян Т.А., Слепян Г.Г., Никогосян Г.А. // Укр. биохим. журн. 1998. Т. 70. С. 98–105.
68. Shkodina O.G., Zeltger O.A., Selivanov N.Y., Ignatov V.V. // Food Hydrocoll. 1998. V. 12. P. 313–316.
69. Ptichkina N.M., Markina O.A., Rumyantseva G.N. // Food Hydrocoll. 2008. V. 22. P. 192–195.
70. Офицеров Е.Н., Костин В.И. Углеводы амаранта и их практическое использование. Ульяновск: Изд-во Института химии Коми НЦ УрО РАН, 2001. 180 с.
71. Коновалов А.И., Офицеров Е.Н., Соснина Н.А. // Патент РФ № 212366, 1998.
72. Singthong J., Ningsanond S., Cui S.W., Goff H.D. // Food Hydrocoll. 2005. V. 19. P. 793–801.
73. Dourado F., Madureira P., Vidal S., Pellerin P. // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 2555–2566.
74. Iglesias M.T., Lozano J.E. // J. Food Eng. 2004. V. 62. P. 215–223.

75. *Sanavova M.Kh., Rakhimov D.A.* // Chem. Nat. Products. 2004. V. 40. P. 83–84.
76. *Øbro J., Harholt J., Scheller H.V., Orfila C.* // Phytochemistry. 2004. V. 65. P. 1429–1438.
77. *Bush M.S., Marry M., Huxham M., Jarvis M., Mc Cann M.C.* // Planta. 2001. V. 213. P. 869–880.
78. *Willats W.G.T., Mc Cartney L., Steele-King C.G.* // Planta. 2004. V. 218. P. 673–681.
79. *Vierhuis E.* // Structural characteristic of polysaccharides from olive fruit cell walls in relation to ripening and processing. The Netherlands: Wageningen Univ., 2002.
80. *Vierhuis E., Schols H.A., Beldman G., Voragen A.G.J.* // Carbohydr. Res. 2000. V. 43. P. 11–21.
81. *Cardoso S.M., Silva A.M.S., Coimbra M.A.* // Carbohydr. Res. 2002. V. 337. P. 917–924.
82. *Voragen A.G.J., Beldman G., Schols H.A.* // Adv. in dietary fibre technology / Eds Mc Cleary B.V., Prosky L. Oxford: Blackwell Sci., 2001. P. 379–389.
83. *Huisman M.* // Elucidation of the chemical fine structure of polysaccharides from soybean and maize kernel cell walls. The Netherlands: Wageningen Univ., 2000. P. 159.
84. *Duan J., Wang X., Dong Q., Fang J., Li X.* // Carbohydr. Res. 2003. V. 338. P. 1291–1297.
85. *Wang X.-S., Dong Q., Zuo J.P., Fang J.-N.* // Carbohydr. Res. 2003. V. 338. P. 2393–2402.
86. *Habibi Y., Heyraud A., Mahrouz M., Vignon M.R.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 1122–1127.
87. *Habibi Y., Mahrouz M., Marais M.-F., Vignon M.R.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 1201–1205.
88. *Habibi Y., Mahrouz M., Vignon M.R.* // Carbohydr. Polym. 2005. V. 60. P. 319–329.
89. *Matsushiro B., Lillo L.E., Sáenz C., Urzúa C.C., Zárate O.* // Carbohydr. Polym. 2006. V. 63. P. 263–267.
90. *Yamada H.* // Bioactive Carbohydrate Polymers / Ed. Paulsen B.S. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000. P. 15–24.
91. *Paulsen B.S., Barsett H.* Bioactive Pectic Substances. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2005. V. 186. P. 69–101.
92. *Lee J.-H., Shim J.S., Lee J.S., Kim M.-K., Chung M.-S., Kim K.H.* // Carbohydr. Res. 2006. V. 341. P. 1154–1163.
93. *Yamada H.* // Cell and Developmental Biology of Arabinogalactan Proteins / Ed. Nothnagel R.D. Boston: Kluwer Acad. Publ., 2000. P. 221–251.
94. *Sakurai M.H., Kiyohara H., Matsumoto T., Tsumuraya Y., Hashimoto Y., Yamada H.* // Carbohydr. Res. 1998. V. 311. P. 219–229.
95. *Guo Y.-J., Matsumoto T., Kikuchi Y., Ikejima T., Wang B.X., Yamada H.* // Immunopharmacol. 2000. V. 49. P. 307–316.
96. *Matsumoto T., Guo Y.-J., Ikejima T., Yamada H.* // Immunol. Letters. 2003. V. 89. P. 111–118.
97. *Samuelson A.B., Paulsen B.S., Wold J.K., Knutsen S.H., Yamada H.* // Carbohydr. Polym. 1998. V. 35. P. 145–153.
98. *Michaelsen T.E., Gilije A., Samuelson A.B., Høgås- en K., Paulsen B.S.* // Scand. J. Immunol. 2000. V. 52. P. 483–489.
99. *Hetland G., Samuelson A.B., Løvik M., Paulsen B.S., Aaberge I.S., Groeng E.-C., Michaelsen T.E.* // Scand. J. Immunol. 2000. V. 52. P. 348–353.
100. *Hetland G.* // Curr. Med. Chem. 2003. V. 2. P. 135–141.
101. *Habibi Y., Vignon M.R.* // Carbohydr. Res. 2006. V. 340. P. 1431–1436.
102. *Aboughe-Angone S., Nguema-Ona E., Ghosh P., Lerouge P., Ishii T., Ray B., Driouich A.* // Carbohydr. Res. 2008. V. 343. P. 67–72.
103. *Egelund J., Petersen B.L., Motavia M.S., Damager I., Faik A., Oigen C.E., Ishii T., Clausen H., Ulvskov P., Geshi N.* // The Plant Cell. 2006. V. 18. P. 2593–2607.
104. *Ishii T., Matsunaja T., Hayashi N.* // Plant Physiol. 2001. V. 126. P. 1698–1705.
105. *Pagan J., Ibarz A.* // J. Food Eng. 1999. V. 39. P. 193–201.
106. *Pagan J., Ibarz A., Llorca M., Coll L.* // J. Sci. Food Agric. 1999. V. 79. P. 1038–1042.
107. *Pagan J., Ibarz A., Llorca M., Pagan A., Barbose Canovas G.V.* // Food Res. Internat. 2001. V. 34. P. 605–612.
108. *Faravash R.S., Ashtiani F.Z.* // Food Hydrocoll. 2008. V. 22. P. 196–202.
109. *Perrone P., Hewage C.M., Thomson A.R., Bailey K., Sadler I.H., Fry S.C.* // Phytochemistry. 2002. V. 60. P. 67–77.
110. *Rosenbohm C., Lundt I., Christensen T.M.I.E., Young N.W.G.* // Carbohydr. Res. 2003. V. 338. P. 637–649.
111. *Wehr J.B., Menzies N.W., Blamey F.P.C.* // Food Hydrocoll. 2004. V. 18. P. 375–378.
112. *Fu J.-T., Rao M.A.* // Food Hydrocoll. 2001. V. 15. P. 93–100.
113. *Bédié G.K., Turgeon S.L., Makhlof J.* // Food Hydrocoll. 2008. V. 22. P. 836–844.
114. *MacDougal A.J., Brett G.M., Morris V.J., Rigby N.M., Ridout M.J., Ring S.G.* // Carbohydr. Res. 2001. V. 335. P. 115–126.
115. *Paradossi G., Chiessi E., Maloviková A.* // Biopolymers. 1999. V. 50. P. 201–209.
116. *Tolstoguzov V.B.* // Food Hydrocoll. 2003. V. 17. P. 1–23.
117. *Donato L., Garnier C., Novales B., Doublier J.-L.* // Food Hydrocoll. 2005. V. 19. P. 549–556.
118. *Donato L., Garnier C., Novales B., Doublier J.-L.* // Food Colloids: Interaction, Microstructure and Processing / Ed. Dickinson E. Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 2004. P. 48–58.
119. *Beaulieu M., Turgeon S., Doublier J.-L.* // Internat. Dairy J. 2001. V. 11. P. 961–967.
120. *Beaulieu M., Corredig M., Turgeon S., Wicker L., Doublier J.-L.* // Food Hydrocoll. 2005. V. 19. P. 803–812.
121. *Gancz K., Alexander M., Corredig M.* // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. P. 22–36.

122. *Gancz K., Alexander M., Corredig M.* // Food Hydrocoll. 2006. V. 20. P. 293–298.
123. *Matia-Merino L., Singh H.* // Food Hydrocoll. 2007. V. 21. P. 765–775.
124. *Liu J., Verespej E., Corredig M., Alexander M.* // Food Hydrocoll. 2008. V. 22. P. 47–55.
125. *Liu L.S., Fishman M.L., Hicks K.B., Kende M.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 5907–5916.
126. *Kratchanova M., Slavov A., Kratchanov C.* // Food Hydrocoll. 2004. V. 18. P. 677–683.
127. *Takeda C., Takahashi Y., Seto I., Kawano G., Takayama K., Onishi H., Machida Y.* // Chem. Pharm. Bull. 2007. V. 55. P. 1164–1168.
128. *Marudova M., Jilov N.* // Food Eng. 2003. V. 59. P. 177–180.
129. *Yoo S.-H., Fishman M.L., Hotchkiss Jr. A.T., Lee H.G.* // Food Hydrocoll. 2006. V. 20. P. 62–67.
130. *Löfgren C., Hermansson A.-M.* // Food Hydrocoll. 2007. V. 21. P. 480–486.
131. *Racape E., Thibault J.-F., Reitsma J.C.F., Pilnik W.* // Biopolymers. 1989. V. 28. P. 1435–1448.
132. *Yoo S.-H., Fishman M.L., Savary B.J., Hotchkiss A.T.* // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 7410–7417.
133. *Löfgren C., Walkenström P., Hermansson A.-M.* // Biomacromolecules. 2002. V. 3. P. 1144–1153.
134. *Löfgren C., Hermansson A.-M.* // Gums and Stabilisers for the Food Industry / Eds Williams P.A., Phillips G.O. Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 2004. V. 12. P. 153–159.
135. *Oakenfull D.G.* // Gums and Stabilisers for the Food Industry / Eds Williams P.A., Phillips G.O. Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 2000. V. 10. P. 277–284.
136. *Hansson A., Leufvén A., Pehrson K., Stenlöf B.* // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. P. 3803–3809.
137. *Hansson A., Leufvén A., van Ruth S.M.* // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 2000–2005.
138. *Monge M.E., Negri R.M., Giacomazza D., Bulone D.* // Food Hydrocoll. 2008. V. 22. P. 916–924.
139. *Monge M.E., Bulone D., Giacomazza D., Negri R.M., Bernik D.L.* // Combinatorial. Chem. and High Throughput Screening. 2004. V. 7. P. 337–344.
140. *Monge M.E., Bulone D., Giacomazza D., Bernik D.L., Negri R.M.* // Sensors and Actuators B-Chemicals. 2004. V. 101. P. 28–38.
141. *Elbert D.L., Herbert C.B., Hubbell J.A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5355–5362.
142. *Richert L., Lavallo P., Vautier D., Senger B., Stoltz J.F., Shaaf P., Voegel J.C., Picart C.* // Biomacromolecules. 2002. V. 3. P. 1170–1178.
143. *Marudova M., MacDougall A.J., Ring S.G.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 209–216.
144. *Marudova M., MacDougall A.J., Ring S.G.* // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 1933–1939.
145. *Marudova M., Lang S., Brownsey G.J., Ring S.G.* // Carbohydr. Res. 2005. V. 340. P. 2144–2149.
146. *Bedouet L., Denys E., Courtois B., Courtois J.* // Carbohydr. Polym. 2006. V. 65. P. 165–173.
147. *Gorshkova T.A., Chemikosova S.B., Sal'nikov V.V., Pavlencheva N.V., Gur'janov O.P., Stolle-Smits T.* // Industrial Crops and Products. 2004. V. 19. P. 217–224.
148. *Yashoda H.M., Prabha T.N., Tharanathan R.N.* // Carbohydr. Res. 2005. V. 340. P. 1335–1342.
149. *Orfila C., Seymour G.B., Willats W.G.T., van Albeem G.-J.W.M., Schols H.A., Knox J.P.* // Plant Physiol. 2001. V. 126. P. 210–221.
150. *Orfila C., Huisman M.M.N., Willats W.G.T., Huxman I.M., Jarvis M.C., Dover C.J., Thomson A.J., Knox J.P.* // Planta. 2002. V. 215. P. 440–447.
151. *Regwell R.J., MacRae E.A., Hallet I., Fisher M., Perry J., Harker R.* // Planta. 1997. V. 203. P. 162–173.
152. *Majumder K., Mazumdar B.C.* // Sci. Hort. 2002. V. 96. P. 91–101.
153. *Majumder K., Mazumdar B.C.* // Indian J. Plant Physiol. 1998. V. 3. P. 42–45.
154. *Потиевский Э.Г., Новиков А.И.* Медицинские аспекты применения пектина. М.: Мед. книга, 2002. 96 с.
155. *Понов С.В.* Взаимодействие фагоцитов млекопитающих с полисахаридами растений. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2002. 110 с.
156. *Хасина Э.И., Сребнева М.Н., Оводова Р.Г., Головченко В.В., Оводов Ю.С.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. С. 413–415.
157. *Крылова С.Г., Ефимова Л.А., Зуева Е.П., Хотимченко М.Ю., Амосова Е.Н., Разина Т.Г., Лопатина К.А., Хотимченко Ю.С.* // Бюлл. эксп. биол. мед. 2008. Т. 145. С. 678–681.
158. *Olano-Martin E., Rimbach G.H., Gibson G.R., Rastall R.A.* // Anticancer Res. 2003. V. 23. P. 341–346.
159. *Nangia-Makker P., Conclin I., Hogan V., Raz A.* // J. Natl. Cancer Inst. 2002. V. 94. P. 1854–1862.
160. *Eliasz I.* // Clin. Pract. Altern. Med. 2002. V. 2. P. 177–179.
161. *Guess B.W., Scholz M.C., Strum S.B., Lam R.Y., Johnson H.J., Jennrich R.I.* // Prostate Cancer and Prostate Dis. 2003. V. 6. P. 301–304.
162. *Sriamornsak P.* // Eur. J. Pharm. Sci. 1999. V. 8. P. 221–227.
163. *Sriamornsak P., Sungthongjeen S., Puttipipatkachorn S.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. P. 436–445.
164. *Vandamme T.F., Lenoury A., Charrueay C., Charimeil J.-C.* // Carbohydr. Polym. 2002. V. 48. P. 219–231.
165. *Liu L.S., Fishman M.L., Hicks K.B.* // Cellulose. 2007. V. 14. P. 15–24.
166. *Liu L.S., Fishman M.L., Kost J., Hicks K.B.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 3333–3343.
167. *Schmidgall J., Hensel A.* // Internat. J. Biol. Macromol. 2002. V. 30. P. 217–225.
168. *Liu L.S., Fishman M.L., Hicks K.B., Kende M.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 5907–5916.

Current Ideas About Pectin Substances

Yu. S. Ovodov[#]

[#]*Phone/fax: (8212) 24-10-01; e-mail: ovoys@physiol.komisc.ru*

*Institute of Physiology, Komi Research Center, Urals Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 50, Syktyvkar, 167982 Russia*

This review concerns pectin substances, the most complex class of plant polysaccharides. For the most part, the data reported after 1998 are presented; the references to earlier works are made only in the historical aspect. New data on the structure of pectin substances, their physiological activity, their role in plants, and their valuable physical properties are surveyed.

Key words: plant polysaccharides, pectin polysaccharides, pectins, structural rheology, physiological activity.