

УДК 547.458.88

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ПЕКТИНА ИЗ ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ*

© С.Т. Минзанова **, Е.В. Чекунков, А.В. Хабибуллина, Л.Г. Миронова, В.А. Милюков

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН, ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420008,
Россия, minzanova@iopc.ru*

В статье разработан экологически безопасный способ выделения пектина из яблочных выжимок с использованием органических кислот – янтарной, лимонной и щавелевой. Установлено, что выход пектина в пересчете на абсолютно-сухой вес сырья варьируется в пределах 6.24–10.5% в зависимости от использованного гидролизующего агента: максимальный выход пектина на АСВ сырья обеспечивает щавелевая кислота (10.5%), далее лимонная (7.85%) и янтарная (6.24%) кислоты. Выделенные яблочные пектины являются высокоэтерифицированными (СЭ 67–79%) и высокомолекулярными (35.8–58.1 кДа), реологические характеристики обуславливают возможность их использования в качестве высококачественных загустителей или стабилизаторов в различных пищевых производствах. Использование янтарной и лимонной кислот позволяет рассматривать промежуточные продукты получения пектинов – пектиносодержащие яблочные экстракты и гидролизаты в качестве конечных продуктов, поскольку они не содержат непищевых компонентов. Масштабирование разработанного способа позволит не только получить качественный продукт, но и сократить отходы пищевой промышленности.

Ключевые слова: яблочные выжимки, гидролиз-экстракция, янтарная кислота, лимонная кислота, щавелевая кислота, пектин, степень этерификации, реология и ИК-спектроскопия.

Для цитирования: Минзанова С.Т., Чекунков Е.В., Хабибуллина А.В., Миронова Л.Г., Милюков В.А. Экологически безопасный способ выделения пектина из яблочных выжимок с использованием органических кислот // Химия растительного сырья. 2026. №3. Online First. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260317068>.

Введение

Эффективная и устойчивая утилизация яблочных выжимок является перспективной тенденцией для сокращения экономических потерь и загрязнения окружающей среды в отрасли по переработке яблок (перерабатывающей отрасли). Авторами [1] проведен обзор по ситуации с переработкой яблок в настоящее время и показано, что только более 70% яблок потребляется в качестве свежих фруктов, 25–30% остается для переработки, это же подтверждают авторы и еще одной статьи [2]. Обзор исследователей [3] посвящен изучению промышленного применения яблочных выжимок с 2017 по 2021 год и разработке технологии управления отходами для снижения воздействия на окружающую среду. Перспективным направлением утилизации яблочных выжимок остается выделение из них пектиновых полисахаридов. Согласно современным литературным данным, исследования по использованию пектинов в качестве натуральной пищевой добавки (Е 440) и основы для медицинских препаратов интенсивно проводятся в различных странах [4–8].

Обзоры [4, 5] посвящены изучению биологической активности и фармакологическому применению пектиновых полисахаридов – биополимеров полиуронидной природы, присутствующих практически во всех растениях и пресноводных водорослях. Показано, что пектины отличаются большим разнообразием. Согласно [6], все их природное богатство можно разделить на несколько больших классов: 1) гомогалактуронаны; 2) рамногалактуронан I; 3) рамногалактуронан II; 4) апиогалактуронаны; 5) ксилогалактуронаны;

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20260317068s

** Автор, с которым следует вести переписку.

б) кислые арабино-3,6-галактаны. В гомогалактуроновой цепи полисахаридов остатки D-галактуроновой кислоты соединены между собой α -(1→4)-гликозидными связями. В рамногалактуронанах в основной цепи содержится также L-рамноза, соединенная с соседними мономерными звеньями 1→2 связями и служащая узлом разветвления пектиновых молекул. Пектины – это уникальный биологически активный продукт, обладающий гелеобразующей и комплексообразующей способностью, что обуславливает их широкое применение в пищевой промышленности и медицине, а также вызывает большой интерес ученых как к пектинам, так и способам получения данного функционального продукта.

В исследовании иранских авторов [7] представлены результаты кислотной экстракции (лимонная кислота) пектина из кожуры дыни: изучено влияние температуры (35–95 °С), продолжительности (40–200 мин), pH (1–3) и гидромодуля (10–50 объем/масс.) на выход и степень этерификации пектина из дыни. Аналогичные исследования проведены по выделению пектина из морковного жмыха [8]. Также с использованием лимонной, яблочной и винной кислот пектин был выделен из яблочного жмыха корейскими учеными [9], также в работе бразильских исследователей было показано, что экстракция лимонной кислотой дает такой же выход пектина из яблочных выжимок, как и азотная кислота [10]. В совместной работе французских и тунисских авторов [11] выделены пектины из гранатовой кожуры с выходом от 6.8% до 10.1% масс. в зависимости от сорта гранатовых плодов. Авторами показано, что извлеченные пектины низкометоксилированы, но в присутствии ионов кальция проявляют хорошие желирующие свойства. Авторами статьи [12] проведено сравнение различных методов экстракции (микроволновая экстракция, ультразвуковая экстракция, ферментативная экстракция, комплексная ультразвуковая экстракция и обработка нагреванием, комплексная ферментативная экстракция и обработка ультразвуком, экстракция лимонной кислотой) с точки зрения выхода продукта и их физико-химических свойств. Авторами [13] изучена изменчивость содержания пектиновых веществ в коре лиственницы сибирской *Larix sibirica* и лиственницы даурской *Larix gmelinii* на обширной территории тайги Средней и Восточной Сибири.

Несмотря на то, что Российская Федерация имеет богатую сырьевую базу для производства пектина, на сегодняшний день в стране практически отсутствует производство пектина в промышленных масштабах, что обуславливает острую зависимость пищевой промышленности от зарубежных поставщиков продукции. Так, Республика Татарстан располагает богатейшей сырьевой базой для производства пектина, включая ценное вторичное сырье – яблочные выжимки и свекловичный жом, являющиеся традиционным сырьем.

В связи с вышесказанным исследования в области разработки технологии получения высококачественной продукции – пектина являются актуальными и востребованными.

Цель работы – оценка влияния органических кислот (янтарной, лимонной и щавелевой) на выход пектинов, их физико-химические свойства и разработка экологически безопасной технологии получения пектина из яблочных выжимок.

Экспериментальная часть

Объект исследования. Для получения пектиновых веществ использовали яблочные выжимки после отделения сока из плодов яблони (*Malus domestica*), собранных на территории Республики Татарстан (Камско-Устьинский район, правый берег реки Волга, осень 2022 г.).

Они были заморожены и хранились в морозильнике при -18 °С (рис. 1 электронного приложения). В сравнительном аспекте процесс гидролиза-экстракции пектина проводили с использованием трех органических кислот: щавелевой (ГОСТ 22180-76), лимонной (ГОСТ 3652-69), янтарной (ГОСТ 6341-75).

Элементный анализ. Элементный состав был определен на элементном CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ. В качестве стандарта использовали стрептоцид (сульфаниламид). Согласно ФС.2.1.0038.15, он содержит не менее 99.0% $C_8H_8N_2O_2S$ в пересчете на сухое вещество.

pH-метрия. Значение pH было определено на лабораторном иономере И-160МИ.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры образцов яблочных пектинов были зарегистрированы на ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker, Германия) в таблетках KBr с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^{13}C , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ были записаны в D_2O на приборах Bruker AVANCE-600 (600.1 МГц (^1H), 150.9 МГц (^{13}C) и AVANCE-500 (500.13 МГц (^1H), 125.77 МГц (^{13}C)), оснащенных импульсным градиентным блоком.

Определение содержания свободных карбоксильных групп. Содержание свободных карбоксильных групп Кс, %, определялось по формуле (1), согласно работе [14]:

$$K_c = (V \cdot 0.45) / p, \quad (1)$$

где V – объем 0.1 н раствора NaOH, использованного на первое титрование, мл; p – навеска пектина, г.

Определение степени этерификации яблочных пектинов. Степень этерификации пектина вычисляли по формуле (2) [14]:

$$CЭ = (V_2 / (V_1 + V_2)) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $CЭ$ – степень этерификации пектина, %; V_1 – объем 0.1 н раствора гидроксида натрия, используемого на первое титрование, мл; V_2 – объем 0.1 н раствора гидроксида натрия, используемого на второе титрование, мл.

Определение молекулярной массы пектинов. При помощи капиллярного вискозиметра Оствальда ВПЖ-2 измерили время истечения растворов пектинов в разных концентрациях и рассчитали относительную, удельную и приведенную вязкости растворов [15]. Затем построили график зависимости приведенной вязкости растворов от концентрации для определения характеристической вязкости, которая связана с молекулярной массой пектина уравнением Куна-Марка-Хаувинка.

Предобработка сырья и процесс гидролиза-экстракции пектина. На этапе предварительной обработки яблочные выжимки были разморожены для проведения процесса гидролиза-экстракции и выделения пектина. Параллельно была определена влажность яблочных выжимок высушиванием навески до постоянного веса при температуре 103 °С, также был проведен анализ элементного состава высушенных яблочных выжимок. Результаты представлены в таблице 1.

Процесс гидролиза-экстракции пектина из размороженных яблочных выжимок был проведен в сравнительном аспекте с использованием различных органических кислот, а именно янтарной, лимонной и щавелевой кислоты. Навеску яблочных выжимок массой 200 г заливали раствором органической кислоты объемом 1.4 л, после этого колбу с содержимым ставили в предварительно нагретый до 60 °С сушильный шкаф, чтобы температура реакционной смеси достигла 55 °С (рис. 2А электронного приложения). Далее процесс гидролиза-экстракции проводили на магнитной мешалке (Heidolph, Германия) при постоянном перемешивании (250 об./мин), общее время обработки сырья составило 5 ч (рис. 2Б электронного приложения). Чтобы не вызвать гидролиза гликозидных связей, что, согласно литературным данным [16], может привести к снижению молекулярной массы и желирующей способности пектинов, температуру процесса гидролиза-экстракции не поднимали выше 55 °С. Отделение экстракта от яблочного жома проводили на лавсановой ткани. Условия процесса гидролиза-экстракции и физико-химические характеристики яблочных экстрактов представлены в таблице 2.

Полученный экстракт концентрировали в роторно-пленочном испарителе при температуре бани 45 °С под вакуумом, осаждение пектиновых веществ из концентрата проводили этанолом в соотношении 1 : 2, образцы ставили на ночь в холодильник.

Полученный коагулят пектина отделяли на лавсановой ткани или центрифугированием, далее сушили в термощкафу (СНОЛ 58-350, Литва) при 55 °С (рис. 3 электронного приложения). Измельчение проводили на шаровой мельнице, в качестве примера приведен измельченный яблочный пектин, полученный в процессе гидролиза-экстракции яблочного жома раствором лимонной кислоты (рис. 3Г электронного приложения). Эксперименты проводились в трех повторностях.

Далее предусматривается обязательный контроль физико-химических характеристик выделенных яблочных пектинов, поэтому были приготовлены их 0.5% растворы (рис. 1). Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии яблочные пектины были исследованы после переосаждения ацетоном.

Таблица 1. Элементный состав высушенных яблочных выжимок

Сырье	Элементный состав, %			Влажность, %	Общий белок, %
	С	Н	Н		
Яблочные выжимки	43.72	9.67	0.52	79.1	3.25

Таблица 2. Влияние гидролизующего агента на выход пектина на АСВ сырья

Название	Масса влажных яблочных выжимок, г	Температура, °С / продолжительность, ч	Гидромо- дуль	рН экстракта	Масса яблочного пектина*, г
Янтарная кислота	200.0	55 / 5	1 : 7	3.49	2.61
Лимонная кислота	200.0	55 / 5	1 : 7	3.06	3.28
Щавелевая кислота	200.0	55 / 5	1 : 7	2.11	4.39

*Примечание: среднее значение из трех повторностей.

Результаты и их обсуждение

Выделение пектина – многостадийный процесс, включающий предварительную подготовку сырья, гидролиз протопектина и экстракцию пектина, отделение экстракта фильтрованием и центрифугированием, концентрирование экстракта, осаждение пектина, его отделение, сушка и фасовка готового продукта [16]. Получение пектина из яблочных выжимок проводилось согласно принципиальной схеме (рис. 2).

Для пектинового производства критерием оценки промышленной значимости растительного сырья является содержание пектиновых веществ. На сегодняшний день основным сырьем для коммерческого пектина являются цитрусовые и яблочные выжимки, содержание пектина в них достигает до 25 и 15% соответственно. Большое влияние на эффективность производства пектина оказывает предварительная подготовка сырья [17–19].

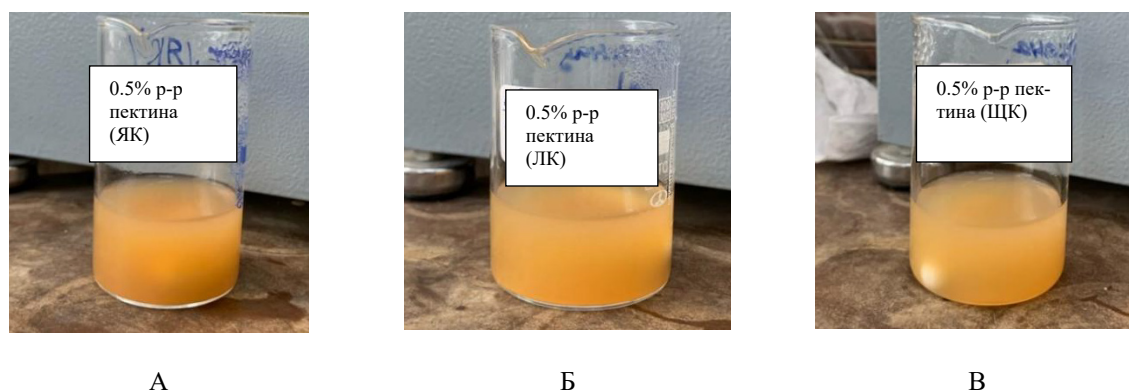


Рис. 1. 0.5% растворы яблочных пектинов, полученных с использованием янтарной (ЯК) (А), лимонной (ЛК) (Б) и щавелевой (ЩК) (В) кислотами

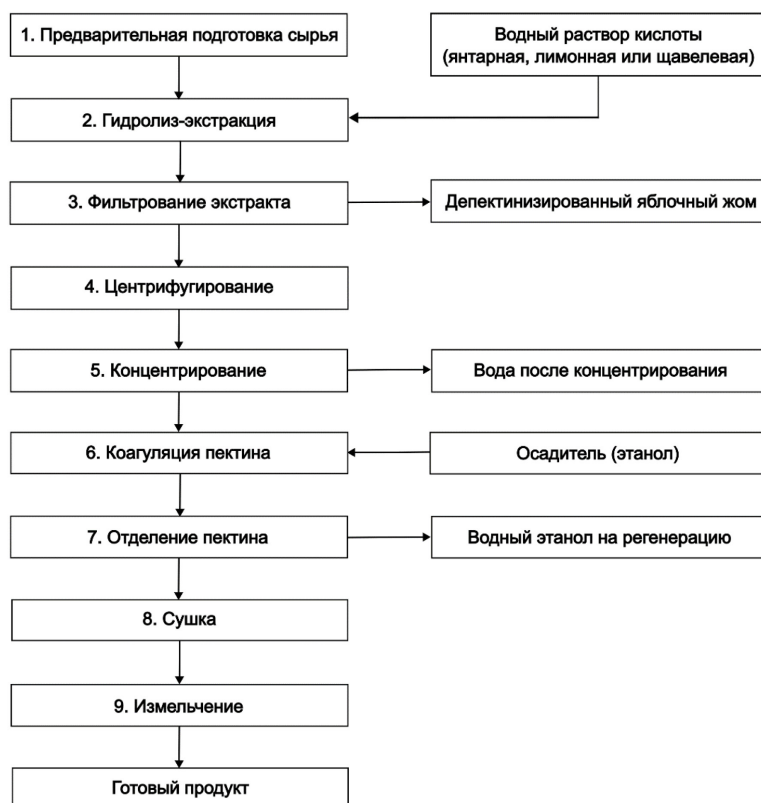


Рис. 2. Принципиальная схема получения пектина из яблочных выжимок

Как правило, большей молекулярной массой и степенью метоксилирования обладают пектины, выделенные из свежего сырья. Сушка вымораживанием или лиофильная сушка также дает дополнительные преимущества из-за меньшего химического изменения в структуре, что важно для выделения яблочного пектина, широко применяемого в пищевой промышленности благодаря хорошей желирующей способности. По литературным данным, в промышленных масштабах для круглогодичного производства целесообразно использовать высушенное или замороженное сырье [19].

В настоящей работе мы использовали замороженные яблочные выжимки, поэтому на этапе предварительной подготовки сырье размораживали и измельчали на лабораторной мельнице (ЛМ 201, Россия).

В сравнительном аспекте результаты по выходу пектина из яблочных выжимок экстракцией 0.5% растворами янтарной, лимонной и щавелевой кислотами представлены в таблице 3.

Показано (табл. 3), что выходы пектина на АСВ сырья коррелируют со значениями pH 0.5% растворов органических кислот, взятых в качестве гидролизующего агента. Следует отметить, что увеличение выхода пектина на АСВ сырья обусловлено также увеличением константы диссоциации в ряду кислот: янтарная, лимонная и щавелевая [20, 21]. Установлено, что наибольший выход пектина на АСВ сырья обеспечивает щавелевая кислота. Следует отметить, что выделенные с использованием пищевых кислот пектины могут быть использованы уже на промежуточной стадии получения, поскольку применение пищевых кислот позволяет в качестве целевых продуктов получать не только пектин в виде аморфного порошка, но и пектиновые экстракты и концентраты. Янтарная и лимонная кислоты, участвующие в процессе гидролиза-экстракции, входят в цикл Кребса и усваиваются человеческим организмом [22]. Полученные результаты позволяют рекомендовать пищевые (лимонная и янтарная) кислоты при разработке технологии получения функциональных продуктов, как пектин, и пищевых концентратов лечебно-профилактического питания.

Далее в соответствии с требованиями ГОСТ 29186-91 проводился аналитический контроль физико-химических параметров (характеристик) выделенных яблочных пектинов, представляющих собой аморфный порошок светло-коричневого цвета.

Важным показателем пектинов является вязкость пектиновых растворов, определяющая желирующие свойства и зависящая от молекулярной массы, а также их степень этерификации. Предварительно были приготовлены 0.5% растворы яблочных пектинов, полученных с использованием янтарной, лимонной и щавелевой кислот (рис. 1), далее определены их характеристические вязкости. Измерение вязкости 0.5% пектиновых растворов проводилось с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда ($d = 0.56$ мм).

Молекулярная масса пектиновых веществ была рассчитана с применением уравнения Куна-Марка-Хаувинка, она варьирует в пределах от ~35.8 до ~58.1 кДа. Определение количественного содержания свободных карбоксильных групп пектинов и степени этерификации проводилось титриметрическим методом. Выделенные пектины характеризуются высокой степенью этерификации. Результаты представлены в таблице 4.

Кроме того, проведено исследование выделенных яблочных пектинов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано (рис. 3), что ИК-спектры полученных яблочных пектинов содержат все характеристичные полосы, соответствующие структурным фрагментам стандартного яблочного пектина (ОН, СН, COOH, COOR, CO, пиранозный цикл), что согласуется с литературными данными [23]. Положение максимумов основных характеристических полос (в см^{-1}) в ИК-спектрах яблочных пектинов представлено в таблице 5. Сравнение ИК-спектров показало их большое сходство и некоторые различия в области валентных колебаний карбониллов карбоксильных и сложноэфирных групп.

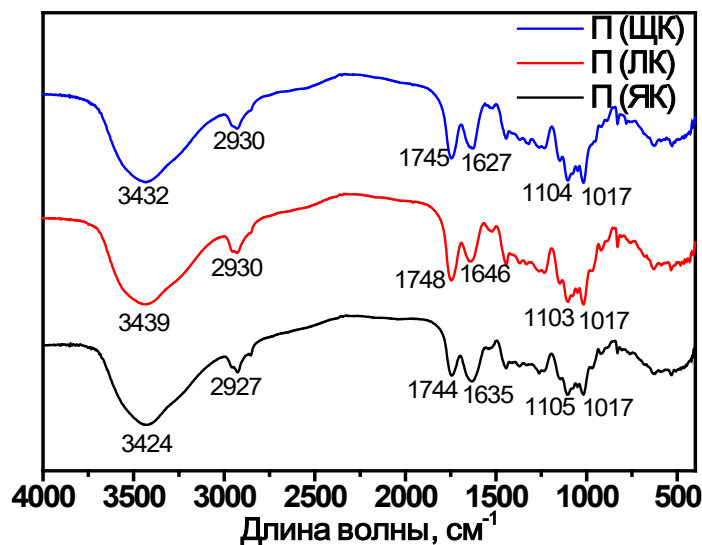
Таблица 3. Влияние гидролизующего агента на выход пектина на АСВ сырья

Тип гидролизующего агента	pH	Концентрация гидролизующего агента, %	Выход пектина на АСВ сырья, %
Янтарная кислота	3.56	0.5	6.24
Лимонная кислота	2.76	0.5	7.85
Щавелевая кислота	2.26	0.5	10.50

Таблица 4. Влияние гидролизующего агента на свойства яблочных пектинов

Пектин яблочный		Содержание свободных карбоксильных групп (Кс), %	Степень этерификации пектина (СЭ), %	Характеристическая вязкость раствора пектина $[\eta]$, дл/г	Молекулярная масса (М), кДа
Гидролизующий агент	pH 0.5%-го раствора пектина				
Янтарная кислота	3.80	5.40	78.95	7.13	58.0
Лимонная кислота	4.75	6.53	66.67	6.91	57.0
Щавелевая кислота	3.30	4.95	69.44	3.95	36.0

Рис. 3. ИК-спектры выделенных из яблочных выжимок (РТ) пектинов с использованием щавелевой кислоты (ЩК), лимонной кислоты (ЛК) и янтарной кислоты (ЯК)



Дополнительную информацию о структуре молекул выделенных яблочных пектинов дает спектроскопия ЯМР ^{13}C [24, 25], (рис. 4 электронного приложения).

Полученные спектры ^{13}C ЯМР свидетельствуют о присутствии в углеводной цепи трех исследованных образцов пектина фрагмента $\rightarrow 4\text{-}\alpha\text{-D-GalA-1}\rightarrow$, который дает сигнал аномерного углерода при $\sim 100.3\text{--}100.4$ м.д. (C(1)). Положение и вид сигналов остальных атомов D-галактуроновой кислоты во всех трех спектрах соответствует таковому для спектров ^{13}C ЯМР $\alpha\text{-1,4-D-галактопиранозилуронана}$: 68–69 (C(2), C(3)), 78 (C(4)), 70–71 (C(5)) и 170–173 (C(6)). В области ~ 53 м.д. присутствуют сигналы метоксильной группы. Сигналы углерода C(6) остатков галактуроновой кислоты ($\delta\text{C} \sim 170, 172$ м.д.) указывают на то, что часть карбоксильных групп метоксилирована (табл. 6). В спектрах слабо идентифицируются сигналы сильного поля при $\delta\text{C} \sim 16$ м.д., которые принадлежат метильной группе L-рамнопиранозы.

Таблица 5. Положение максимумов полос поглощения в ИК-спектрах яблочных пектинов

Преимущественные типы колебаний	Частота ν , cm^{-1}		
	Янтарная кислота	Лимонная кислота	Щавелевая кислота
$\nu(\text{OH})_{\text{C}}, \nu(\text{H}_2\text{O})$	3424	3439	3432
$\nu(\text{OH})_{\text{A}}$	2927	2930	2930
$\nu(\text{C=O})_{\text{A}}$	1744	1748	1745
$\nu(\text{COO}^-)$	1635	1646	1627
δ_{as}	1444	1444	1444
δ_{s}	1371	1369	1373
$\nu(\text{C-O})$	1233, 1262	1232, 1260	1233, 1260
$\nu(\text{C-O-C})$	1148	1147	1148
$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{C-O})$	1105	1103	1104
$\nu, \delta(\text{C-OH})_{\text{C}}$	Перекр.	Перекр.	Перекр.
$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{C-O})$	1017	1017	1017

Примечание: ν – валентные, δ – деформационные, A – валентные колебания карбоксилатов, C – валентные колебания спиртовой группы.

Таблица 6. Химические сдвиги ^{13}C ЯМР для образцов яблочных пектинов (в м.д.)

Гидролизующий агент	Химический сдвиг (δ , м.д.)				
	C-1	C-2,3,5	C-4	C-6	COOCH_3
Янтарная кислота	100.43	70.61 (C-5), 69.24 (C-2,3)	78.50	170.1 (COO^-), 172.8 (COOCH_3)	52.92
Лимонная кислота	100.44	70.51 (C-5), 68.70 (C-2,3)	78.32	170.39	52.92
Щавелевая кислота	100.33	70.39 68.01	78.36	170.85 172.28	52.97

Выводы

Разработан способ выделения пектинов из яблочных выжимок после отделения сока из яблок, произрастающих в Республике Татарстан, с использованием трех органических кислот (янтарной, лимонной и щавелевой). Рациональные условия выделения яблочных пектинов: 0.5% растворы янтарной (pH 3.56), лимонной (pH 2.76) и щавелевой (pH 2.26) кислот, температура – 55 °С, продолжительность обработки сырья – 5 ч, гидромодуль – 1 : 7. Показано, что максимальный выход пектина на АСВ сырья (10.5%) обеспечивает щавелевая кислота. При использовании в качестве гидролизующего агента лимонной кислоты выход пектина на АСВ сырья составляет 7.85%, при использовании янтарной кислоты – 6.24%. Несмотря на это, результаты данного исследования позволяют рекомендовать пищевые органические кислоты в качестве гидролизующего агента для экологически чистого производства пектина. Важно отметить, что промежуточные продукты выделения пектинов – экстракты и гидролизаты – можно рассматривать в качестве конечных продуктов, обогащенных пектинами, поскольку они не содержат непищевых компонентов.

Выделенные яблочные пектины являются высокоэтерифицированными и высокомолекулярными, что обуславливает возможность их применения в пищевой промышленности. Молекулярная масса яблочных пектинов рассчитана с применением уравнения Куна-Марка-Хаувинка, она варьирует в пределах от ~35.8 до ~58.1 кДа. Реологические характеристики подтверждают, что выделенные пектины могут использоваться в качестве высококачественных загустителей или стабилизаторов в различных пищевых производствах.

Масштабирование процесса позволит не только получить качественный продукт, но и сократить отходы пищевой промышленности. Для оценки влияния фактора масштабирования на условия проведения процесса получения пектина в дальнейшем планируется проведение полупромышленных испытаний с использованием местного сырья. Для реализации предлагаемого технического решения целесообразна организация модульного производства на базе действующего предприятия, например, предприятия консервной промышленности, получающие сок из яблок.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <https://www.doi.org/10.14258/jcprm.20260317068s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

Выражаем благодарность Миннебаевой Г.Д. за помощь при выполнении экспериментальной работы.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФИЦ КазНЦ РАН в рамках государственного задания. Приоритетная тема фундаментальных исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» «Создание научной платформы для направленного молекулярного дизайна и получения биологически активных веществ с целью разработки средств диагностики и лечения заболеваний человека и животных (руководитель темы: академик РАН Синяшин О.Г.).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Zhang F., Wang T., Wang X., Lü X. Apple pomace as a potential valuable resource for full-components utilization: A review // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 329. 129676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129676>.
2. Kermani Z.J., Shpigelman A., Kyomugasho C., Buggenhout S.V., Ramezani M., Loey A.M.V., Hendrickx M.E. The impact of extraction with a chelating agent under acidic conditions on the cell wall polymers of mango peel // Food chemistry. 2014. Vol. 161. Pp. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.131>.
3. Costa J.M., Ampese L.C., Ziero H.D.D., Sganzerla W.G., Forster-Carneiro T. Apple pomace biorefinery: Integrated approaches for the production of bioenergy, biochemicals, and value-added products – An updated review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022. Vol. 10 (5). 108358. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108358>.

4. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Zakirova Y.M., Milyukov V.A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review // *Polymers*. 2018. Vol. 10 (12). 1407. <https://doi.org/10.3390/polym10121407>.
5. Dixit S.S., Muruganandam L., Moorthy I.G. Pectin from fruit peel: A comprehensive review on various extraction approaches and their potential applications in pharmaceutical and food industries // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2025. Vol. 9. 100708. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100708>.
6. Оводова Р.Г., Головченко В.В., Попов С.В., Оводов Ю.С. Новейшие сведения о пектиновых полисахаридах // *Известия Коми НЦ УрО РАН*. 2010. №3 (3). С. 37–45.
7. Raji Z., Khodaiyan F., Rezaei K., Kiani H., Hosseini S.S. Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 98. Pp. 709–716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.146>.
8. Jafari F., Khodaiyan F., Kiani H., Hosseini S.S. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 157. Pp. 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.013>.
9. Cho E.-H., Jung H.-T., Lee B.-H., Kim H.-S., Rhee J.-K., Yoo S.-H. Green process development for apple-peel pectin production by organic acid extraction // *Carbohydrate Polymers*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.086>.
10. Canteri-Schemin M.H., Fertonani H.C.R., Waszczynskyj N., Wosiacki G. Extraction of Pectin From Apple Pomace // *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2005. Vol. 48 (2). Pp. 259–266.
11. Abid M., Cheikhrouhou S., Renard C.M.G.C., Bureau S., Cuvelier G., Attia H., Ayadi M.A. Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties // *Food Chemistry*. 2017. Vol. 215. Pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.181>.
12. Dranca F., Vargas M., Oroian M. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* ‘Fálticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques // *Food Hydrocolloids*. 2020. Vol. 100. 105383. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105383>.
13. Пермякова Г.В., Анискина А.А. Динамика содержания пектиновых веществ в коре *Larix sibirica* и *Larix gmelinii* // *Химия растительного сырья*. 2024. №4. С. 80–88. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240412916>.
14. Донченко Л.В. Пектин: основные свойства, производство и применение. М.: ДеЛи принт, 2007. 276 с.
15. ОФС.1.2.1.0015. Вязкость // Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023. URL: <https://regmed.ru>.
16. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Выштакалюк А.Б., Цепасва О.В., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Зобов В.В. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность. Казань, 2011. 224 с.
17. Liu Z., Wu Sh., Zuo H., Lin J., Zheng H., Lei H., Yu Q., Wu X., Guo Z. Freeze-drying pretreatment of watermelon peel to improve the efficiency of pectin extraction: RSM optimization, extraction mechanism, and characterization // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. Vol. 249. 125944. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125944>.
18. Bernaerts T., Laet E.D., Hendrickx M., Loey A.V. How particle size reduction improves pectin extraction efficiency in carrot pomace // *LWT – Food Science and Technology*. 2024. Vol. 201. 116242. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.116242>.
19. Грабишин А.С. О некоторых особенностях технологий производства пектина // *Новые технологии*. 2010. Т. 2. С. 30–34.
20. Ma M., Cui J., Zhang Y., Blecker Ch., Zheng J. Changes in molecular structure of citrus pectin in acidic environments at ambient temperature // *Carbohydrate Polymers*. 2025. Vol. 356. 123411. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123411>.
21. Kalita P., Bhattacharjee B., Pachua L., Roy S. Recent trends in pectin sources, extraction, and active-edible coating applications // *Food Control*. 2025. Vol. 171. 111105. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.111105>.
22. Анастасина М.С., Самбук Е.В. Цикл КРЕБСА: Транскрипционная регуляция генов у дрожжей и митохондриальные заболевания человека // *Вестник Санкт-Петербургского университета (Генетика)*. Сер. 3. 2009. №2. С. 39–52.
23. Kyomugasho C., Christiaens S., Shpigelman A., Loey A.M.V., Hendrickx M.E. FT-IR spectroscopy, a reliable method for routine analysis of the degree of methylesterification of pectin in different fruit- and vegetable-based matrices // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 176. Pp. 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.033>.
24. Synytsya A., Čopíková J., Brus J. ¹³C CP/MAS NMR spectra of pectins: a peak-fitting analysis in the C-6 region // *Czech J. Food Sci.* 2003. Vol. 21 (1). Pp. 1–12.
25. Serrafi A., Wikiera A., Cyprych K., Malik M. Spectroscopic and Microscopic Analysis of Apple Pectins // *Molecules*. 2025. Vol. 30. 1633. <https://doi.org/10.3390/molecules30071633>.

Поступила в редакцию 25 марта 2025 г.

После переработки 27 мая 2026 г.

Принята к публикации 8 июня 2026 г.

Minzanova S.T.*, Cherkunkov E.V., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Milyukov V.A. ENVIRONMENTALLY SAFE METHOD OF PECTIN EXTRACTION FROM APPLE POMACE USING ORGANIC ACIDS

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, str. Arbuzova, 8, Kazan, 420088, Russia, minzanova@iopc.ru

In the article an ecologically safe method of pectin extraction from apple pomace using organic acids - succinic, citric and oxalic. It is established that the yield of pectin in terms of absolute dry weight of raw material varies within the range of 6.24–10.5% depending on the hydrolysing agent used. The maximum pectin yield per ASW of the raw material is provided by oxalic acid (10.5%), followed by citric acid (7.85%) and succinic acid (6.24%).

The isolated apple pectins are highly esterified (67–79%), high molecular weight (35.8–58.1 kDa), and their rheological characteristics make it possible to use them as high quality thickeners or stabilisers in various food applications. The use of succinic and citric acids allows us to consider intermediate products of pectin production – pectin-containing apple extracts and hydrolysates – as final products, since they do not contain non-food components.

Keywords: apple pomace, hydrolysis-extraction, succinic acid, citric acid, oxalic acid, pectin, degree of esterification, rheology and IR spectroscopy.

For citing: Minzanova S.T., Cherkunkov E.V., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Milyukov V.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 3, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260317068>.

References

1. Zhang F., Wang T., Wang X., Lü X. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 329, 129676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129676>.
2. Kermani Z.J., Shpigelman A., Kyomugasho C., Buggenhout S.V., Ramezani M., Loey A.M.V., Hendrickx M.E. *Food chemistry*, 2014, vol. 161, pp. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.131>.
3. Costa J.M., Ampese L.C., Ziero H.D.D., Sganzerla W.G., Forster-Carneiro T. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10 (5), 108358. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108358>.
4. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibullina A.V., Mironova L.G., Zakirova Y.M., Milyukov V.A. *Polymers*, 2018, vol. 10 (12), 1407. <https://doi.org/10.3390/polym10121407>.
5. Dixit S.S., Muruganandam L., Moorthy I.G. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2025, vol. 9, 100708. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100708>.
6. Ovodova R.G., Golovchenko V.V., Popov S.V., Ovodov Yu.S. *Izvestiya Komi NTS UrO RAN*, 2010, no. 3 (3), pp. 37–45. (in Russ.).
7. Raji Z., Khodaiyan F., Rezaei K., Kiani H., Hosseini S.S. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 98, pp. 709–716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.146>.
8. Jafari F., Khodaiyan F., Kiani H., Hosseini S.S. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 157, pp. 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.013>.
9. Cho E.-H., Jung H.-T., Lee B.-H., Kim H.-S., Rhee J.-K., Yoo S.-H. *Carbohydrate Polymers*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.086>.
10. Canteri-Schemin M.H., Fertonani H.C.R., Waszczynskyj N., Wosiacki G. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2005, vol. 48 (2), pp. 259–266.
11. Abid M., Cheikhrouhou S., Renard C.M.G.C., Bureau S., Cuvelier G., Attia H., Ayadi M.A. *Food Chemistry*, 2017, vol. 215, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.181>.
12. Dranca F., Vargas M., Oroian M. *Food Hydrocolloids*, 2020, vol. 100, 105383. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105383>.
13. Permyakova G.V., Aniskina A.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 80–88. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240412916>. (in Russ.).
14. Donchenko L.V. *Pektin: osnovnyye svoystva, proizvodstvo i primeneniye*. [Pectin: Basic Properties, Production, and Application]. Moscow, 2007, 276 p. (in Russ.).
15. *OFS.1.2.1.0015.15. Vyazkost'. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii*. [OFS.1.2.1.0015.15. Viscosity. State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. 15th ed. Moscow, 2023. URL: <https://regmed.ru>. (in Russ.).
16. Minzanova S.T., Mironov V.F., Kononov A.I., Vyshtakalyuk A.B., Tsepayeva O.V., Mindubayev A.Z., Mironova L.G., Zobov V.V. *Pektiny iz netraditsionnykh istochnikov: tekhnologiya, struktura, svoystva i biologicheskaya aktivnost'*. [Pectins from Nontraditional Sources: Technology, Structure, Properties, and Biological Activity]. Kazan', 2011, 224 p. (in Russ.).
17. Liu Z., Wu Sh., Zuo H., Lin J., Zheng H., Lei H., Yu Q., Wu X., Guo Z. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 249, 125944. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125944>.
18. Bernaerts T., Laet E.D., Hendrickx M., Loey A.V. *LWT – Food Science and Technology*, 2024, vol. 201, 116242. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.116242>.
19. Grabishin A.S. *Novyye tekhnologii*, 2010, vol. 2, pp. 30–34. (in Russ.).
20. Ma M., Cui J., Zhang Y., Blecker Ch., Zheng J. *Carbohydrate Polymers*, 2025, vol. 356, 123411. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123411>.

* Corresponding author.

21. Kalita P., Bhattacharjee B., Pachua L., Roy S. *Food Control*, 2025, vol. 171, 111105. <https://doi.org/10.1016/j.food-cont.2024.111105>.
22. Anastasina M.S., Sambuk Ye.V. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta (Genetika)*. Ser. 3, 2009, no. 2, pp. 39–52. (in Russ.).
23. Kyomugasho C., Christiaens S., Shpigelman A., Loey A.M.V., Hendrickx M.E. *Food Chemistry*, 2015, vol. 176, pp. 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.033>.
24. Synytsya A., Čopíková J., Brus J. *Czech J. Food Sci.*, 2003, vol. 21 (1), pp. 1–12.
25. Serrafi A., Wikiera A., Cyprych K., Malik M. *Molecules*, 2025, vol. 30, 1633. <https://doi.org/10.3390/molecules30071633>.

Received March 25, 2025

Revised May 27, 2026

Accepted June 8, 2026

Сведения об авторах

Минзанова Салима Тахиятулловна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, minzanova@iopc.ru

Чекунков Евгений Владимирович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, evchekunkov@gmail.com

Хабибуллина Анна Вячеславовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, anna_krayushkina@mail.ru

Миронова Любовь Геннадьевна – инженер-исследователь, liubov.mironova@iopc.ru

Милуков Василий Анатольевич – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, miluykov@iopc.ru

Information about authors

Minzanova Salima Takhiyatullova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, minzanova@iopc.ru

Chekunkov Evgeny Vladimirovich – Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, evchekunkov@gmail.com

Khabibullina Anna Vyacheslavovna – Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, anna_krayushkina@mail.ru

Mironova Lyubov Gennadyevna – Research Engineer, liubov.mironova@iopc.ru

Milyukov Vasily Anatolyevich – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Chief Researcher, miluykov@iopc.ru