

Мамедов Элмаддин Исаевич

**Разработка металлсодержащих композиционных материалов на основе пектинов
различной природы**

1.5.6 Биотехнология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Липецк – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Липецкий государственный технический университет»

- Научный руководитель:** **Калмыкова Елена Николаевна**
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Липецкий государственный
технический университет»
- Официальные оппоненты:** **Горшкова Ранса Михайловна**
доктор технических наук, доцент, заместитель директора по
устойчивому развитию ООО «МЕЗОН»
- Витязев Федор Васильевич**
кандидат химических наук, научный сотрудник Института
физиологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра «Коми научный центр Уральского
отделения Российской академии наук»
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б.
Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук

Защита состоится «16 » декабря 2025 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 99.0.027.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» и на сайте <http://diss.muctr.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.0.027.03, к.т.н., профессор



И.В. Шакир

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время разработка материалов на основе пектинов с различными органическими и неорганическими наполнителями привлекает активное внимание ученых в различных областях исследований. Наличие разнохарактерных функциональных групп пектинов позволяет получить производные с новыми физико-химическими и биологическими свойствами, что значительно расширяет рамки практического применения химически модифицированных пектинов в пищевой, фармацевтической промышленности, медицине и косметологии.

Строение пектиновых полисахаридов характеризуется широким структурным разнообразием. Так, цитрусовый пектин, по мнению большинства авторов, содержит преимущественно гомополимер, состоящий из остатков α -(1,4)-D-галактурановой кислоты; яблочный, свекловичный пектины наряду с гомополисахаридом, характеризуются наличием гетерополисахарида, в состав повторяющегося звена которого входят также остатки нейтрального моносахарида L-рамнозы. Тыква представляет собой нетрадиционный источник разветвленных пектинов, гетерополисахаридные блоки которых имеют боковые цепочки, состоящие из нейтральных олигомеров (галактаны и арабинаны).

Известно, что пектины являются эффективными биосорбентами, способными очищать организм от радионуклидов, различных метаболитов (включая глюкозу и холестерин), токсикантов и прочих низкомолекулярных биологически активных веществ (БАВ). Наряду с указанными характеристиками этому классу биополимеров свойственно проявление противоязвенной, ранозаживляющей, иммуномодулирующей, антиоксидантной, противомикробной и других видов активности.

В последние годы интерес исследователей направлен на разработку различных методов модификации пектинов (алкилирование, амидирование, фосфорилирование, сульфатирование, тиолирование и др.) с целью получения материалов с заданными свойствами. Особое место занимает разработка методов включения в их состав катионов серебра, никеля, кобальта, меди, железа, магния, цинка и других биогенных металлов. Это открывает перспективу более эффективного практического применения металлосодержащих композиционных материалов (металлокомплексов) не только в пищевой промышленности и медицине, но и в косметологии для производства кремов, мазей, гелей, пластырей с противогрибковым эффектом.

К настоящему времени установлено, что комплексообразование не только снижает токсичность лигандов, но и повышает биологический эффект за счет их постепенного высвобождения и обеспечения пролонгированного действия комплекса. Важное значение при этом имеет растворимость металлокомплексов в воде, способствующая повышению биодоступности препаратов и возможности их более широкого практического использования.

Степень разработанности темы. Разработками в этом направлении активно занимаются исследователи разных стран (РФ, Беларусь, Италия, Китай, Индия, Египет, Южная Корея). Среди работ российских авторов наиболее объемно представлены исследования ученых из Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова (Минзанова С.Т. с соавторами, 2003-2024 гг.), Уфимского университета науки и технологий (Куковинец О.С. с соавторами, 2015-2024 гг.). Их работы, связанные с изучением влияния природы биогенных металлов на свойства пектиновых металлокомплексов, посвящены различным областям теоретического и прикладного характера. В исследованиях зарубежных авторов (Krishna Rao K.S.V, 2015; Ghorab M., 2016; Shankar S., 2016; Devendiran R.M., 2016; Pallavicini P., 2017; Hileuskaya K.S., 2020; Xuemei M., 2021, Ogbonna C., 2022, Ibraheem S.A., 2023, Hussein M.R., 2024) основные направления изучения рассматриваемой темы связаны с определением механизма включения катионов металлов в полисахаридную цепь и применением полученных материалов в качестве антибактериальных препаратов, а также средств целевой доставки лекарств и пищевых добавок.

Однако, до настоящего времени остается недостаточно исследованным вопрос о влиянии природы пектинов на свойства получаемых металлокомплексов, поэтому представляет интерес изучение влияния химического строения полисахаридного матрикса на физико-химические и биологические свойства полученных комплексов.

Цель работы. Получение и исследование металлосодержащих композиционных материалов (металлокомплексов) на основе яблочного, цитрусового и тыквенного пектинов и установление влияния химического строения биополимеров на свойства их комплексов для последующего практического применения в пищевой промышленности и косметологии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Дать общую характеристику коммерческих пектинов (яблочный и цитрусовый) и пектина, выделенного нами из тыквы.
2. Исследовать влияние условий синтеза водорастворимых комплексов с катионами Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} на основе пектиновых матриксов различного химического строения и установить степень включения катионов методом ИК-спектроскопии.
3. Изучить физико-химические свойства (кинематическая вязкость, молекулярная масса, водоудерживающая способность, растворимость) нативных и модифицированных углеводных биополимеров.
4. Определить антиоксидантную активность исходных пектинов и металлосодержащих композиционных материалов на основе углеводных линейных, разветвленных, гомо- и гетеробиополимеров спектрофотометрическим методом.

5. Исследовать влияние пектинов различной химической структуры (яблочный, цитрусовый, тыквенный) на свойства детского питания (яблочный сок, яблочное и морковное пюре) в соответствии с требованиями ГОСТ.

6. Изучить противогрибковую активность нативных пектинов и медных комплексов в отношении *Penicillium sp.* и произвести оценку токсичности медных комплексов с использованием простейших: стилонихии (*Stylonychia*), инфузории-туфельки (*Paramecium caudatum*), тетрахимена пириформис (*Tetrahymena pyriformis*).

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые установлена зависимость физико-химических свойств металлсодержащих композиционных материалов на основе природных пектинов от особенностей химической структуры полисахаридных матриц.

2. Установлена высокая антиоксидантная активность всех металлокомплексов на основе тыквенного пектина, который характеризуется наиболее сложной разветвленной структурой и низкой степенью этерификации (36,3%).

3. Показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для оценки степени включения катионов металлов в состав пектиновой матрицы по величине сигнала свободных карбоксильных групп исходных пектинов и полученных комплексов. Установлена зависимость степени включения катионов металлов от их электроотрицательности в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

4. Продемонстрирована способность тыквенного пектина подавлять развитие грибковых культур *Aspergillus niger* и *Penicillium notatum* при добавлении в продукты детского питания (сок, пюре).

5. Для медного комплекса на основе тыквенного пектина выявлена более высокая противогрибковая активность в 1,5-2 раза по сравнению с исходным полисахаридом.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретически обосновано влияние химической структуры углеводного полимерного матрикса на физико-химические и биологические свойства пектинов и их металлсодержащих композиционных материалов. Показано, что полисахарид со сложным разветвленным строением (тыквенный пектин) обладает более высокой эффективностью сорбции катионов металлов, что можно объяснить взаимодействием с карбоксильными и гидроксильными группами не только кислых, но и нейтральных моносахаридов. Максимальная противогрибковая активность медных комплексов на основе разветвленного тыквенного пектина по сравнению с медными комплексами на основе яблочного пектина, имеющего линейное строение, обусловлена более высокой степенью включения катионов меди в состав разветвленного пектинового матрикса.

Антиоксидантная активность тыквенного пектина и всех его металлокомплексов обусловлена не только низкой степенью этерификации, но и разветвленностью структуры макромолекулы.

Различия в реологических свойствах пектинов могут быть связаны с величиной молекулярной массы, которая выше для линейного гетерополисахарида (яблочного пектина) по сравнению с линейным гомополисахаридом (цитрусовым пектином) и разветвленным тыквенным пектином.

Разработаны рекомендации по практическому использованию тыквенного пектина в качестве природного нетоксичного консерванта, продлевающего сроки хранения пищевых продуктов. Медные комплексы тыквенного пектина могут быть рекомендованы для применения в косметологии в качестве компонентов кремов, мазей, гелей, пластырей с противогрибковым эффектом.

Методики получения, а также физико-химические и некоторые биологические свойства металлокомплексов на основе полисахаридов различного строения позволили получить новые знания, которые можно использовать в рамках курсов «Основы биоорганической химии», «Биохимия» и «Химические основы биологических процессов», «Общая химическая технология» при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлениям «Химическая технология», «Аналитическая химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Полученные результаты являются научной основой для разработки и внедрения в едином непрерывном технологическом цикле ценных продуктов: пектинов из разных природных источников и металлокомплексов на их основе в качестве компонентов для создания новых видов пищевых продуктов и косметических средств.

Разработан лабораторный регламент ЛР 20.59.99-001-76353675-2025 на получение пектинового комплекса с катионами меди.

Разработаны технические условия ТУ 10.89.15-002-76353675-2025 на пектиновые металлокомплексы.

Получен акт внедрения на производство пектиновых комплексов с катионами меди на предприятии ООО «РЕПЛАНЕТ», г. Липецк.

Методы исследования. В рамках проведенного исследования использован широкий набор физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, титриметрия, вискозиметрия, гравиметрия, микробиологический (ингибирование роста грибковой культуры), токсикологический (определение общей токсичности медных комплексов), а также качественные реакции определения низкомолекулярных БАВ (сапонины – реакция пенообразования, фенольные

кислоты и танины – реакция с хлоридом железа (III), флавоноиды – реакция с гидроксидом натрия) и бумажная хроматография для определения аминсахаров и рибозы.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, применением современных физико-химических, а также микробиологического методов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждена применением апробированных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных, соотнесением полученных результатов с известными результатами теории и эксперимента, статистической обработкой результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение пектиновых полисахаридов из различных растительных объектов (мяты, чистотела, полыни, листьев вишни) для выбора оптимальной схемы выделения тыквенного пектина. Определение примесных компонентов (сапонины, флавоноиды, фенольные кислоты, танины, белки, нуклеиновые кислоты).

2. Оценка степени этерификации, наличия свободных карбоксильных групп и комплексообразующей способности яблочного, цитрусового и тыквенного пектинов, выделенного в лаборатории и приобретенных в розничной торговле.

3. Результаты изучения условий синтеза металлсодержащих композиционных материалов и определения степени включения катионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} в пектиновый матрикс различной природы методом ИК-спектроскопии.

4. Зависимость физико-химических свойств (кинематическая вязкость, молекулярная масса, водоудерживающая способность, растворимость) и антиоксидантной активности исходных и модифицированных пектинов от химической структуры полисахарида.

5. Влияние пектинов различной химической структуры на свойства детского питания (сок, пюре).

6. Противогрибковая активность нативных пектинов и медных комплексов в отношении *Penicillium sp.*

Соответствие паспорту заявленной специальности. Работа соответствует паспорту научной специальности ВАК 1.5.6 – Биотехнология (химические науки) по п. 6, п. 9, п. 11.

Апробация работы. Основные результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, были представлены на всероссийских и международных конференциях: Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Национальная конференция с международным участием, посвященная 300-летию Российской академии наук, Белгород, 18-20 мая 2022 г.; Международной научно-практической конференции «Перспективные материалы науки, технологий и производства», Курск, 24 мая 2022 г.; XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 16-19 мая 2022 г.; XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ», Киров, 29 ноября-02 декабря 2022 г.; Международной научно-практической конференции «Четвертая промышленная революция и инновационные технологии», посвященная 100-летию со дня рождения общенационального лидера Гейдара Алиева, Гянджа, 3-4 мая 2023 г.; Научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета «Тенденции развития современной науки», Липецк, 20 марта-12 мая 2023 г.; XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы – 2023», Красноярск, 24-29 апреля 2023 г.; Международного научно-технического симпозиума, посвященного 120-летию со дня рождения П. Г. Романкова (ISTS «EESTE-2024») «Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», Москва, 20-22 февраля 2024 г.; XXVII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.; Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития науки и технологий в период четвертой промышленной революции», посвященной 101-й годовщине со дня рождения общенационального лидера Азербайджана Гейдара Алиева, Гянджа, 6-7 мая 2024 г.; XIII Международной научной конференции со школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 28 мая-01 июня 2024 г.; International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA) (2022, 2023, 2024 гг.).

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования, анализе и обобщении литературных данных по тематике работы, планировании и проведении экспериментальных исследований, обсуждении полученных результатов и формулировке выводов, подготовке докладов и публикаций по теме исследования.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 19 печатных работ, из них 3 статьи в научных рецензируемых журналах из Перечня ВАК Минобрнауки России и международных реферативных баз данных, 16 публикаций на всероссийских и международных конференциях.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность директору Зиброву М.А. и сотрудникам отдела токсикологии и микологии ОГБУ «Липецкая областная ветеринарная лаборатория» за предоставленную возможность проведения микробиологических и токсикологических исследований и руководителю группы Отдела разработок АО

«ПРОГРЕСС» Полукаровой А.И. за предоставленную возможность исследования влияния пектинов на физико-химические показатели детского питания (сок, пюре).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), выводов, списка использованной литературы, включающего 195 источников. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 25 рисунков и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) представлен анализ литературных данных об общих сведениях о пектиновых полисахаридах. Рассмотрены структурные особенности пектинов, выделенных из различных растительных источников. Представлены методы получения пектиновых полисахаридов, приведены данные об их физико-химических свойствах и биологической активности. Рассмотрены основные способы модификации пектинов, в том числе получение комплексов с катионами металлов, а также методы их исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены основные методики, использованные при выполнении экспериментов диссертационной работы. Объектами исследования являлись коммерческие пектины: яблочный (марки «С. Пудовъ»), цитрусовый (марки «ЯркоПряно»), а также пектин, выделенный из тыквы (сорт «Мичуринская»), характеризующиеся различной структурой повторяющегося звена.

В третьей главе (результаты и обсуждение) представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение и характеристика пектинов из растительных объектов

В связи с отсутствием коммерческого образца, тыквенный пектин выделен с использованием оксалата аммония в качестве экстрагента с последующим осаждением избытком этанола. Отсутствие низкомолекулярных примесей (сапонинов, фенольных кислот, флавоноидов и танинов) в выделенном полисахариде подтверждено специфическими качественными реакциями. В гидролизате пектина методом хроматографии на бумаге обнаружены галактуроновая кислота, глюкоза, арабиноза. Отсутствие рибозы и следовые количества аминокислот указывало на очень низкое содержание примесных белков и отсутствие нуклеиновых кислот. При анализе полисахаридов методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что содержание неметаллов (кремний, фосфор, бор) не превышает 14%, отмечено

высокое содержание марганца, кальция, алюминия и натрия (70-80%). Токсичные металлы (свинец и олово) практически отсутствовали в образцах, их концентрация не превышала 0,7%.

Определение степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп

Свободные карбоксильные и О-метильные группы определены титриметрически. Тыквенный пектин отличался наименьшей степенью этерификации (36,3%) и наибольшим содержанием свободных карбоксильных групп (6,5%), что делало его наиболее подходящим материалом в качестве матрикса для включения различных катионов металлов.

Определение комплексообразующей способности с ионами свинца

Комплексообразующую способность (КС) оценивали методом комплексонометрического титрования. Установлено, что тыквенный пектин обладал наибольшей величиной КС (378 мг Pb^{2+} /г) по сравнению с яблочным (95 мг Pb^{2+} /г) и цитрусовым (127 мг Pb^{2+} /г), что обусловлено большим количеством свободных карбоксильных групп и меньшей степенью этерификации по сравнению с яблочным и цитрусовым пектином.

Синтез пектиновых металлокомплексов

Изучено воздействие температуры и времени синтеза на выход металлсодержащих композиционных материалов (металлокомплексов). Результаты анализа влияния этих факторов на выход металлокомплексов приведены в таблице 1.

Повышение температуры на 30°C способствовало увеличению выхода всех комплексов на 2-3% при продолжительности синтеза 30 мин и на 9-16% при 60 мин.

Увеличение времени взаимодействия с раствором соли на 30 мин приводило к росту выхода металлокомплексов на 12-25% при 25°C и на 19-39% при 55°C. Однако продолжительное воздействие высокой температуры (55°C, 60 мин) могло вызвать частичный гидролиз полисахаридной цепи. Дальнейшие эксперименты по синтезу модифицированных пектинов выполняли при более мягких условиях (55°C, 30 мин), что позволило сохранить нативную структуру полисахарида.

Таблица 1 – Результаты исследования влияния условий синтеза на выход металлокомплексов

Условия синтеза	Выход пектиновых металлокомплексов, %			
	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Mg^{2+}
Температура 55°C, время 60 мин	52	35	50	31
Температура 55°C, время 30 мин	14	13	14	15
Температура 25°C, время 60 мин	37	25	34	24
Температура 25°C, время 30 мин	12	11	11	12

Для установления оптимальной концентрации солей металлов, обеспечивающего формирование водорастворимых комплексов с улучшенной биологической активностью, была

проведена серия экспериментов с варьированием их концентрации в диапазоне 0,0025-0,015 г-экв/л. Зависимость выхода комплекса от концентрации соли представлена на рисунке 1.

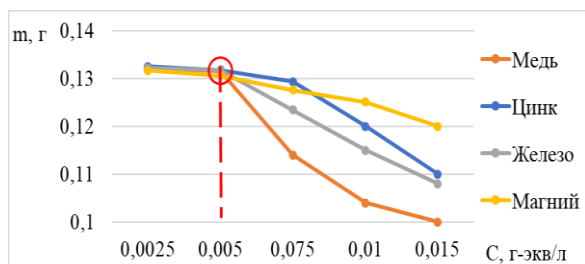


Рисунок 1 – Зависимость выхода водорастворимых пектиновых металлокомплексов от концентрации сульфатов металлов

Определено, что максимальное количество растворимого продукта образовывалось при применении солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 0,005 г-экв/л, что было принято в качестве оптимальной концентрации для получения комплексов с наибольшей растворимостью.

Процесс получения металлосодержащих композиционных материалов (металлокомплексов) проводили двухстадийным способом с

образованием пектата натрия в качестве промежуточного продукта. Такой способ приводил к увеличению массы получаемых металлокомплексов. Это связано с увеличением количества свободных карбоксильных групп, способных замещать протоны на катионы металлов. Полученные указанным способом металлокомплексы характеризовались тем, что в их составе наряду с двухвалентными катионами металла присутствовали и ионы натрия. Отмечен максимальный выход комплексов для тыквенного пектина (от 44,7% до 54,6%), а минимальный – для яблочного пектина (от 10,6% до 15,0%).

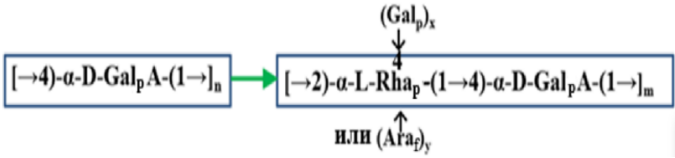
Оценка степени включения катионов металлов методом ИК-спектроскопии

Для оценки степени включения (СВ) катионов металлов в структуру биополимеров было проведено сравнение ИК-спектров пектинов, пектатов натрия и их металлокомплексов. Полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп, типичных для структур пектинов: $\nu(\text{OH})_{\text{C}}$ ($3363\text{--}3383\text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{CH})_{\text{E}}$ и $\nu(\text{CH})_{\text{K}}$ ($2926\text{--}2976\text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{C=O})_{\text{E}}$ и $\nu(\text{C=O})_{\text{A}}$ ($1743\text{--}1744\text{ см}^{-1}$) и пиранозного цикла в области низких частот ($500\text{--}900\text{ см}^{-1}$) зарегистрированы во всех ИК-спектрах исходных пектиновых образцов. В спектрах натриевых солей пектинов отмечалось исчезновение полосы в диапазоне $1641\text{--}1744\text{ см}^{-1}$, что свидетельствовало о замещении протонов водорода и сложноэфирных групп на ионы натрия. Интенсивность сигнала дезоксигруппы рамнозы $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{E}}$ ($1381\text{--}1424\text{ см}^{-1}$) имело минимальное значение для тыквенного пектина, а максимальное для яблочного. Эти результаты соответствовали особенностям их химической структуры.

Подтверждением образования солевой формы пектина – полигалактуроната натрия (ПГNa) являлось увеличение интенсивности сигнала карбоксианиона в области $1604\text{--}1616\text{ см}^{-1}$. Ослабление сигнала в области $1606\text{--}1649\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям карбоксильных групп, указывало на замещение ионов натрия катионами двухвалентных металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} или Mg^{2+}). При этом получались металлокомплексы состава – ПГNaCu, ПГNaFe, ПГNaZn,

ПГNaMg. Результаты расчета степени включения катионов двухвалентных металлов в состав пектинов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень включения катионов (медь, железо, цинк или магний) в пектиновый матрикс различного химического строения

Пектин	Комплекс	СВ, мг/г	СВ, %	Химическая структура пектина
Тыквенный	ПГNaCu	516	81	
	ПГNaFe	509	79	
	ПГNaZn	498	78	
	ПГNaMg	475	76	
Яблочный	ПГNaCu	172	25	$[\rightarrow 4) - \alpha - D - \text{GalpA} - (1 \rightarrow 2) - \alpha - L - \text{Rhap} - (1 \rightarrow)]_n$
	ПГNaFe	168	24	
	ПГNaZn	161	21	
	ПГNaMg	124	18	
Цитрусовый	ПГNaCu	224	63	$[\rightarrow 4) - \alpha - D - \text{GalpA} - (1 \rightarrow)]_n$
	ПГNaFe	218	57	
	ПГNaZn	210	54	
	ПГNaMg	203	48	

Степень включения катионов в полисахаридный матрикс определена методом ИК-спектроскопии. Для тыквенного пектина отмечено максимальное включение всех катионов, что обусловлено наиболее сложной разветвленной структурой и наименьшей степенью этерификации этого полисахарида (36,3%). Яблочный пектин, имеющий более высокую степень этерификации (65,5%), содержащий наряду с галактуроновой кислотой остатки рамнозы, отличался минимальной степенью замещения.

Наряду с химическим строением пектина, определенную роль в образовании комплексов играет природа металла. Степень включения катионов в полисахаридную матрицу прямо пропорциональна электроотрицательности металлов, и может быть представлена следующим рядом: Mg (1,31) < Zn (1,65) < Fe (1,83) < Cu (1,90).

Изучение физико-химических свойств исходных и модифицированных пектинов

Кинематическая вязкость растворов пектинов и их металлсодержащих композиционных материалов определена с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда. Для расчета молекулярной массы использована зависимость средневесового молекулярного веса от характеристической вязкости. Установлено, что комплексам всех полисахаридов свойственна меньшая вязкость и молекулярная масса по сравнению с исходными пектинами, что связано с замещением части протонов в карбоксильных группах на катионы металлов.

Растворимость пектинов и металлсодержащих композиционных материалов оценивали по разности навесок, высушенных до постоянной массы до и после растворения в воде. Наибольшую растворимость проявлял яблочный пектин (42,7%), а наименьшую – тыквенный (22,6%), что коррелирует со степенью этерификации обоих полисахаридов (СЭ ябл. = 65,5%; СЭ тыкв. = 36,3%). Наличие большого количества эфирных групп, препятствующих межмолекулярной ассоциации полисахаридных цепей, повышает их растворимость. Для всех пектинов отмечено уменьшение растворимости металлокомплексов в ряду: $\text{ПГNaCu} > \text{ПГNaFe} > \text{ПГNaZn} > \text{ПГNaMg}$. Такой характер растворимости может быть связан с размером радиуса ионов, включенных в полость между цепями биополимера, заполненную молекулами воды. Чем уже полость с включенными катионами малого радиуса, тем ниже растворимость комплекса. Растворимость металлокомплексов по сравнению с исходными пектинами ниже на 14-26%, что может быть следствием снижения количества О-Ме групп в результате обработки щелочью в процессе синтеза.

Водоудерживающая способность (ВС) определена гравиметрическим методом до и после насыщения водой. ВС металлокомплексов по сравнению с исходными пектинами ниже, что может быть результатом уменьшения числа гидратированных карбоксильных групп, часть которых участвовала во взаимодействии с катионами металлов.

Определение антиоксидантной активности нативных пектинов и металлокомплексов

Антиоксидантная активность установлена на основе реакции Фентона спектрофотометрическим методом при длине волны 517 нм. В качестве стандартного образца, характеризующегося максимальной антиоксидантной активностью 96,5%, использована аскорбиновая кислота. Наибольшая активность отмечена для тыквенного пектина (78,9%), а наименьшая – для яблочного (25,2%), что соответствует степени этерификации карбоксильных групп полисахаридов: чем меньше степень этерификации, тем выше показатель антиоксидантной активности. Установлено, что металлокомплексы пектинов демонстрировали существенно более высокий уровень антиоксидантной активности, чем исходные образцы полисахаридов. Металлокомплекс тыквенного пектина с катионом Cu^{2+} отличался максимальным значением, рисунок 2.

Существенное превышение активности тыквенного пектина и его металлокомплексов над остальными модифицированными гликанами являлось результатом его сложного разветвленного строения и низкой степени этерификации макромолекулы, что делало более доступным включение большего числа катионов в полисахаридный матрикс.

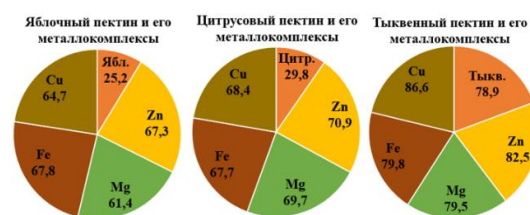


Рисунок 2 – Сравнительная оценка антиоксидантной активности (в %) пектинов и их металлокомплексов

Сравнительная характеристика влияния пектинов различного строения на показатели детского питания

Согласно требованиям ГОСТ установлено, что по массовой доле растворимых сухих веществ и титруемых кислот, pH и содержанию мякоти – различия между образцами пектинов отсутствовали. Отличия выявлены лишь по показателю вязкости. Цитрусовый пектин увеличивал вязкость яблочного сока в 5-11 раз, в то время как яблочный пектин – в 2-4 раза при добавлении пектинов в детское питание в диапазоне концентраций 5-10 г/л, соответственно. Отмечено, что внесение тыквенного пектина повышало вязкость всех видов продукции: в 13 раз для яблочного сока, в 30 раз для яблочного и в 35 раз для морковного пюре.

Известно, что, чем выше кислотность полисахарида, тем больше электрический заряд макромолекулы, приводящей к возрастанию вязкости. Вероятно, тыквенный пектин способен формировать вторичную структуру макромолекулы с большей конформационной доступностью блоков галактуроновой кислоты (α -D-Gal_pA), содержащей свободные карбоксильные группы. Кислотность яблочного пектина значительно ниже за счет включения остатков рамнозы, не содержащих карбоксильных групп. Наиболее высокая способность к загущению тыквенного пектина делает его перспективным компонентом для разработки новых продуктов детского питания, где важны оптимальные текстурные характеристики и консистенция.

Влияние тыквенного пектина на повышение устойчивости детского питания к грибковой микрофлоре

Экспериментально установлено, что присутствие в яблочном соке и пюре тыквенного пектина с концентрацией 7-10 г/л значительно повышало устойчивость продукта к развитию посторонней микрофлоры (к культуре плесени *Aspergillus niger*, а также к *Penicillium notatum*). Полученные результаты открывают перспективу использования тыквенного пектина в качестве природного нетоксичного консерванта, продлевающего сроки хранения пищевых продуктов.

Определение противогрибковой активности медных комплексов

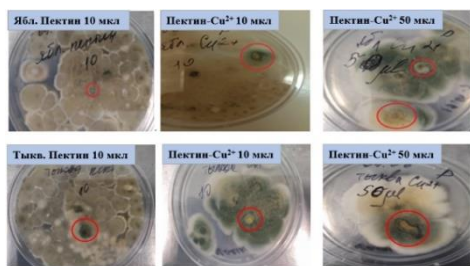


Рисунок 3 – Ингибирование исходными пектинами и пектиновыми комплексами роста грибковой культуры

Эффективность антимикотического действия установлена по степени ингибирования роста грибковой культуры *Penicillium sp.* после добавления водных растворов исходных пектинов и их медных комплексов, рисунок 3. Ингибирующий эффект был оценен с использованием водных 3%-ных растворов, взятых в различных объемах (10 и 50 мкл), нанесенных на поверхность свежевыросших колоний грибковой культуры в чашку Петри. Показана более высокая активность комплексов на основе тыквенного

пектина, что может быть связано с его низкой степенью этерификации и более разветвленной структурой макромолекулы.

Исследование общей токсичности медных комплексов

Анализ общей токсичности металлокомплексов выполнен методом биотестирования на простейших: *Stylonychia*, *Paramecium caudatum*, *Tetrahymena pyriformis* в лаборатории отдела токсикологии ОГБУ «Липецкая облветлаборатория» согласно ГОСТ 31674-2012 «Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения токсичности».

Токсичность водных растворов медных комплексов яблочного и тыквенного пектинов одинаковой концентрации (2%) определена по выживаемости простейших через 2 часа при 24°C.

Установлена слабая токсичность обоих комплексов, но более высокие значения отмечены для медных комплексов на основе тыквенного гликана (выживаемость простейших 60%), поскольку содержание катионов меди в нем больше по сравнению с яблочным пектином (выживаемость простейших 70%).

ВЫВОДЫ

1. На основе яблочного, цитрусового и тыквенного пектинов получены металлсодержащие композиционные материалы (металлокомплексы) с катионами меди, железа, цинка и магния и установлена зависимость физико-химических и биологических свойств этих комплексов от химического строения исходных полисахаридов. Определена комплексообразующая способность каждого пектина. Наиболее высокой комплексообразующей способностью обладает тыквенный пектин, что может быть обусловлено его разветвленной структурой и минимальным содержанием этерифицирующих групп.

2. Исследовано влияние температуры, продолжительности реакции комплексообразования, концентрации солей металлов на получение комплексов с максимальным выходом и показано, что оптимальной температурой формирования комплекса является 55°C, время реакции 30 минут и концентрация солевого раствора 0,005 г-экв/л.

3. Показана возможность оценки степени включения катионов металлов в состав пектиновой матрицы методом ИК-спектроскопии. Установлено, что эффективность комплексообразования для катионов уменьшается в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, что коррелирует со значениями их электроотрицательности Cu (1,90), Fe (1,83), Zn (1,65), Mg (1,31).

4. Показано, что кинематическая вязкость, молекулярная масса, водоудерживающая способность и растворимость линейных пектинов выше по сравнению с разветвленным и возрастает в ряду: тыквенный < цитрусовый < яблочный. Аналогичная зависимость установлена для всех металлсодержащих композиционных материалов, однако, отмечено снижение значений по сравнению с исходными пектинами, что является результатом уменьшения числа карбоксильных групп, часть которых участвует во взаимодействии с катионами металлов.

Впервые установлено, что антиоксидантная активность всех металлокомплексов выше исходных пектинов. Максимальными значениями характеризуются тыквенный пектин (78,9%) и его медные комплексы (86,6%), что обусловлено низкой степенью этерификации и большей доступностью взаимодействия с активными центрами связывания тыквенного гликана.

5. Изучено влияние природы и концентрации пектинов на физико-химические параметры детского питания в соответствии с ГОСТ 702.1.003-2020. Установлено, что добавление сухого пектина (1% масс.) вызывает значительное увеличение вязкости продуктов. Наибольшую способность к загущению проявляет тыквенный пектин, что связано с его сложной разветвленной структурой и максимальным содержанием свободных карбоксильных групп.

6. Показана перспективность использования пектинов в качестве природного полезного нетоксичного консерванта, продлевающего сроки хранения детского питания даже при их низком содержании (0,5%). Все исследованные образцы сока и пюре показали практически одинаковую динамику подавления роста развития грибковых культур *Aspergillus niger* и *Penicillium notatum*. Установлена противогрибковая активность модифицированных углеводных биополимеров с введенными катионами Cu^{2+} . Наибольшая активность отмечена для медных комплексов тыквенного пектина, что коррелирует с максимальной степенью включения катионов Cu^{2+} в состав полисахаридного матрикса.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки России и публикации, включенные в международные реферативные базы данных:

1. Мамедов Э.И. Возможности биомедицинского применения модифицированных пектинов / Э.И. Мамедов, Е.С. Дергунова, Е.Н. Калмыкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 77-85.
2. Jasim Sh. M. Physico-chemical and biological properties of pumpkin pectin / Sh.M. Jasim, E.I. Mamedov, V.A. Koltsov, Yu.V. Rodionov, G.V. Rybin, E.N. Kalmykova // Plant Science Today. – 2024. – Vol. 11. – № 4. – P. 1494-1499. DOI: 10.14719/pst.3929
3. Мамедов Э.И. Синтез и физико-химические свойства медных комплексов на основе пектинов различного строения / Э.И. Мамедов, Е.Н. Калмыкова, Ю.М. Аверина, В.В. Челноков, К.О. Рой // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 5. – С. 27-34.

Публикации в других рецензируемых научных изданиях, материалах и тезисах конференций:

1. Mamedov E. Automation of Technology for Obtaining Pectin Metal Complexes / E. Mamedov, S. Suslova, E. Kalmykova, I. Tsyganov // Proceedings - 2022 4th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2022. – P. 651-654. DOI: 10.1109/SUMMA57301.2022.9974043

2. Мамедов Э.И. ИК-спектроскопия композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов меди и железа / Э.И. Мамедов, А. Сарр // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Национальная конференция с международным участием, посвященная 300-летию Российской академии наук. – Белгород. – 2022. – С. 89-92.

3. Сарр А. Оптическая микроскопия композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов железа / А. Сарр, Э.И. Мамедов // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Национальная конференция с международным участием, посвященная 300-летию Российской академии наук. – Белгород. – 2022. – С. 133-136.

4. Мамедов Э.И. Оптическая микроскопия композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов меди / Э.И. Мамедов, А. Сарр, Е.Н. Калмыкова // Перспективные материалы науки, технологий и производства: Сборник научных статей Международной научно-практической конференции. – Курск. – 2022. – С. 204-206.

5. Сарр А. Синтез композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов меди / А. Сарр, Э.И. Мамедов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. – Томск. – 2022. – С. 456-457.

6. Мамедов Э.И. Синтез и анализ композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов металлов / Э.И. Мамедов, А. Сарр, Е.Н. Калмыкова // Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых. – Киров. – 2022. – С. 121.

7. Mamedov E. Automated Calculation of Physicochemical Properties of Pectin Metal Complexes / E. Mamedov, S. Suslova, E. Kalmykova // Proceedings - 2023 5th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2023. – P. 649-653. DOI: 10.1109/SUMMA60232.2023.10349515

8. Мамедов Э. Изучение физико-химических свойств композитных материалов на основе пектина и ионов меди и железа / Э. Мамедов, Л. Алёхина, Е. Калмыкова // Международная научно-практическая конференция «Четвертая промышленная революция и инновационные технологии», посвященная 100-летию со дня рождения общенационального лидера Гейдара Алиева. – Гянджа. – 2023. – С. 47-49.

9. Мамедов Э.И. Определение степени включения катионов металлов в пектиновый комплекс / Э.И. Мамедов, Л.Н. Алехина, А.А. Корнева // Тенденции развития современной науки: сборник трудов научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. – Липецк. – 2023. – С. 690-692.

10. Мамедов Э.И. Определение степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп тыквенного пектина / Э.И. Мамедов, А.С. Шатских, Л.Н. Алехина // Тенденции развития современной науки: сборник трудов научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. – Липецк. – 2023. – С. 692-695.

11. Мамедов Э.И. Изучение физико-химических свойств композитных материалов на основе пектина и ионов металлов / Э.И. Мамедов, Л.Н. Алехина // Проспект Свободный – 2023: Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск. – 2023. – С. 1500-1503.

12. Mamedov E. Automated Calculation of Degree of Esterification of Pectins / E. Mamedov, S. Suslova, I. Tsyganov, E. Kalmykova // Proceedings - 2024 6th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2024. – P. 489-493. DOI: 10.1109/SUMMA64428.2024.10803781

13. Мамедов Э.И., Исследование физико-химических свойств тыквенного пектина и его комплекса с катионами меди / Э.И. Мамедов, Е.Н. Калмыкова // Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности: сборник научных трудов международного научно-технического симпозиума, посвящённого 120-летию со дня рождения П.Г. Романкова (ISTS «EESTE-2024»). – Москва. – 2024. – С. 304-307.

14. Мамедов Э.И. Определение свойств нативного пектина и его медного комплекса / Э.И. Мамедов, Е.Н. Калмыкова // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород. – 2024. – С. 658.

15. Мамедов Э. ИК-спектроскопия и оптическая микроскопия композитных материалов на основе цитрусового пектина и ионов меди и железа / Э. Мамедов, А. Сарр, Н. Тарасова, Е. Калмыкова // Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы развития науки и технологий в период четвертой промышленной революции», посвященная 101-й годовщине со дня рождения общенационального лидера Азербайджана Гейдара Алиева. – Гянджа. – 2024. – С. 149-151.

16. Мамедов Э.И. Антиоксидантная активность различных пектинов / Э.И. Мамедов, О.В. Шартон, Е.Н. Калмыкова // XIII Международная научная конференция: Химия и технология растительных веществ. – Сыктывкар. – 2024. – С. 129.