

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Мамедов Элмаддин Исаевич

**РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

1.5.6 Биотехнология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук, доцент  
Калмыкова Елена Николаевна

Липецк – 2025

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	5
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1 Общие сведения о пектиновых полисахаридах .....	14
1.1.1 Структурные особенности пектиновых полисахаридов, выделенных из различных растительных источников .....	15
1.1.2 Методы получения пектиновых полисахаридов.....	23
1.1.3 Физико-химические свойства пектинов .....	25
1.1.4 Биологическая активность .....	28
1.2 Модифицированные пектины в качестве матрикса для создания материалов с заданными свойствами .....	32
1.2.1 Ацетилированные пектины .....	32
1.2.2 Амидированные пектины .....	34
1.2.3 Тиолированные пектины .....	35
1.2.4 Сульфатированные пектины .....	36
1.2.5 Комплексы пектинов с лекарственными препаратами .....	37
1.3 Пектиновые комплексы с катионами металлов и перспективы их практического использования.....	38
1.4 Методы исследования пектиновых металлокомплексов .....	46
1.4.1 ИК-спектроскопия.....	47
1.4.2 Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	47
1.4.3 Термогравиметрический анализ, совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией .....	47
1.4.4 Фотоколориметрия .....	48
1.4.5 ЯМР-спектроскопия.....	48
1.4.6 Спектрофотометрический анализ.....	49
1.4.7 Атомно-силовая микроскопия .....	49
1.4.8 Исследование противомикробной активности.....	50
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	51

2.1 Объекты исследования .....	51
2.2 Выделение и общая характеристика пектиновых полисахаридов .....	52
2.2.1 Выделение пектинов из растительных источников .....	52
2.2.2 Определение примесных биологически активных веществ .....	52
2.2.3 Исследование пектинов методом атомно-эмиссионной спектроскопии .....	53
2.2.4 Определение степени этерификации и свободных карбоксильных групп пектинов .....	54
2.2.5 Определение комплексообразующей способности пектинов с ионами свинца .....	55
2.3 Синтез и исследование физико-химических и биологических свойств нативных пектинов различной структуры и их металлокомплексов .....	56
2.3.1 Изучение влияния температуры, продолжительности реакции, концентрации соли металлов на синтез металлокомплексов .....	56
2.3.2 Получение комплексов пектинов с катионами меди, железа, цинка и магния .....	57
2.3.3 Сравнительная характеристика физико-химических свойств нативных пектинов и комплексов на их основе .....	57
2.3.4 Определение степени включения катионов металлов в пектиновый комплекс методом ИК-спектроскопии .....	60
2.3.5 Определение антиоксидантной активности .....	60
2.4 Оценка влияния пектинов на физико-химические показатели детского питания .....	61
2.5 Влияние тыквенного пектина на микробиологические показатели детского питания .....	66
2.6 Микробиологическая оценка противогрибковой активности пектинов и их медных комплексов .....	66
2.7 Оценка общей токсичности медных комплексов .....	67
III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	68
3.1 Выделение и характеристика пектинов из растительных объектов .....	68

3.2	Определение степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп .....	72
3.3	Определение комплексообразующей способности с ионами свинца.....	73
3.4	Синтез пектиновых металлокомплексов .....	75
3.5	Оценка степени включения катионов металлов методом ИК-спектроскопии .	80
3.6	Изучение физико-химических свойств исходных и модифицированных пектинов .....	86
3.6.1	Кинематическая вязкость и молекулярная масса .....	86
3.6.2	Растворимость.....	89
3.6.3	Водоудерживающая способность.....	91
3.7	Определение антиоксидантной активности нативных пектинов и металлокомплексов .....	93
3.8	Сравнительная характеристика пектинов различного строения на показатели детского питания .....	97
3.8.1	Влияние растворимых сухих добавок (пектин) на рефрактометрические характеристики исследуемых продуктов.....	97
3.8.2	Потенциометрическое определение титруемой кислотности .....	98
3.8.3	Потенциометрическое определение активной кислотности (рН).....	100
3.8.4	Содержание мякоти в соке и пюре .....	101
3.8.5	Определение вязкости.....	103
3.9	Влияние тыквенного пектина на повышение устойчивости детского питания к грибковой микрофлоре .....	106
3.10	Определение противогрибковой активности медных комплексов.....	107
3.11	Исследование общей токсичности медных комплексов .....	108
	ВЫВОДЫ .....	110
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	112
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	137
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	138
	ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	139

## ВВЕДЕНИЕ

**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  $\alpha$ -(1,4)-D-галактуроновой 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 биоусвояемости 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 металлсодержащих 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  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 металлсодержащих 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 (Приложение А).

Разработаны технические условия ТУ 10.89.15-002-76353675-2025 на пектиновые металлокомплексы (Приложение Б).

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

**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, соотносением 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  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 (отрасль науки – биологические, ветеринарные, сельскохозяйственные, фармацевтические, медицинские) по п. 12 (в части «Биотехнология растительных...клеток»), п. 16, п. 25, п. 26.

**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 «Перспективны – 2023», Красноярск, 24-29 апреля 2023 г.; Международного научно-технического симпозиума, посвящённого 120-летию со дня рождения П. Г. Романкова (ISTS «EESTE-2024») «Повышение энергоэффективности, 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.

**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 18 печатных работ, из них 1 статья в рецензируемом научном издании, рекомендованном ВАК Минобрнауки РФ, 4 статьи в изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, 13 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.

## I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие сведения о пектиновых полисахаридах

В последние годы отмечается возрастающий интерес к исследованию природных полисахаридов из-за их широкого спектра биологических свойств. Пектиновые полисахариды привлекают внимание ученых в области медицины, фармацевтической, пищевой и косметической промышленности в связи с отсутствием у них токсичности и проявлением различных терапевтических эффектов (иммуномодулирующей, противовоспалительной, гипогликемической, антибактериальной, ранозаживляющей, противоязвенной, антиоксидантной и противораковой) [1].

Пектины представляют собой макромолекулы углеводной природы, содержащие цепи полигалактуронана, которые встречаются практически во всех видах и частях растений. Постоянно растущий интерес к пектинам обусловлен их многочисленными биологическими и терапевтическими свойствами, включая диетические, защитные и лечебно-профилактические эффекты. В связи с этим пектины находят применение в пищевой промышленности, где используются как добавки при производстве студней (Е 440); кондитерских изделий (джемов, мармелада, зефира и др.), а также в косметической и фармацевтической промышленности в качестве вспомогательных веществ при производстве косметической продукции и лекарственных форм. Одной из ключевых особенностей пектинов является наличие свободных карбоксильных групп, что позволяет использовать их для выведения тяжёлых металлов и радионуклидов из организма человека. Это делает пектины эффективными радиопротекторами и средствами для детоксикации, что расширяет их потенциальное применение в лечении заболеваний, связанных с загрязнением окружающей среды и радиацией [2].

С точки зрения промышленного производства, основным сырьем для извлечения пектинов являются отходы переработки сельскохозяйственной

продукции: фрукты, ягоды, корнеплоды и др. Пектины, присутствующие в сырье, могут достигать уровня содержания 0,1-49%.

Цитрусовый или яблочный пектин используется преимущественно в пищевой промышленности в качестве гелеобразователей, загустителей или стабилизаторов. Свекловичный пектин обладает слабыми гелеобразующими свойствами, но может применяться в качестве эмульгаторов [3, 4].

В последнее время отмечается возрастающий интерес исследователей к пектинам, поскольку в ряде работ показана перспективность применения этого класса биополимеров в качестве матрикса для создания материалов с заданными свойствами и использования в медицине, фармацевтической промышленности, косметологии. Синтезированные таким образом новые материалы можно использовать для доставки лекарственных средств в конкретную зону желудочно-кишечного тракта, т.е. обеспечить контролируемое высвобождение обезболивающих и противовоспалительных препаратов. С этой целью лекарства на основе модифицированных пектинов можно выпускать в форме гелевых шариков, капсул, гранул и бактерицидных пленочных материалов и других форм [1].

### **1.1.1 Структурные особенности пектиновых полисахаридов, выделенных из различных растительных источников**

Пектины по своему химическому строению представляют собой весьма сложный, но очень интересный для изучения и перспективный для практического применения класс углеводных биополимеров.

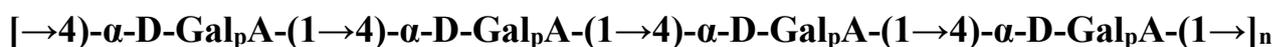
Точный химический состав и структура пектинов все еще являются предметом споров из-за сложности этого класса макромолекул. Гетерогенность и нерегулярный характер пектиновых биополимеров затрудняет идентификацию структурных особенностей полисахаридных молекул, несмотря на значительные успехи в области структурных исследований.

Установлено, что в составе пектинов присутствуют такие структурные блоки (домены, сегменты), как линейный галактуронан и разветвленные:

рамногалактуронан-I (РГ-I), рамногалактуронан-II (РГ-II), ксилогалактуронан, апиогалактуронан [2, 5-10]. Общая схема строения пектиновых полисахаридов представлена на рисунке 1, структура наиболее сложного разветвленного полисахаридного блока (РГ-II) приведена на рисунке 2.

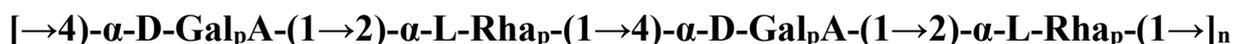


**Гомогалактуронан** представляет собой линейный гомополимер, состоящий из остатков D-галактуроновой кислоты, с типом связи между моносахаридными звеньями  $\alpha$ -(1-4).



Карбоксильные группы полигалактуронана могут быть частично метилэтерифицированы по С-6 атому или ацетилированы по О-2 или О-3 положениям в зависимости от растительного источника.

**Рамногалактуронан-I (РГ-I):**



может быть частично замещен по О-4 и/или О-3 положению  $\alpha$ -L-рамнозы нейтральными моно- или полисахаридами глюкозы или полимерными боковыми цепями гомополимеров (L-арабинанов, D-галактанов, арабиногалактанов двух типов), а также, возможно, гетерополисахарида (галактоарабинана) [11].

**Рамногалактуронан-II (РГ-II)** – наиболее сложный разветвленный полисахарид, который является минорным компонентом (до 8%) [11, 12], рисунок 2. РГ-II имеет несколько типов заместителей, включая различные моносахаридные остатки (ксилоза, арабиноза, рамноза, апиоза и др.) [11, 13].



Строение пектинов сложно определить, поскольку его состав и соотношение доменов меняются в зависимости от растительного источника, его места произрастания, характера окружающей среды, стадии созревания растения, условий хранения и переработки сырья [14-16]. Несколько примеров сырьевых источников пектинов приведены в таблице 1 [9].

Таблица 1 – Соотношение структурных элементов пектина

Домен, %	Черная смородина	Черника	Виноград	Соя	Сахарная свекла	Яблоко
Гомогалактуронан	68	65	65	0	29	36
РГ-I	5	6	10	15	4	1
РГ-II	3	2	2	4	4	10
Ксилогалактуронан	0	0	-	21	<1	4

Кроме того, соотношение блоков и их боковых цепей зависят от условий выделения, природы, ионной силы, рН экстрагента и других факторов [6, 12].

Описанные в литературе пектины различных растений могут отличаться по наличию доменов, приведенных в классификации.

Пектин бузины состоит из длинных цепей гомогалактуронана и разветвленного рамногалактуронана, к которому присоединены в виде боковых ответвления арабиногалактана-I и арабиногалактана-II [17].

Пектин айвы и кожуры граната имеет линейную структуру, при этом содержание гомогалактуронана превалирует над рамногалактуронаном I [18]. Пектин подсолнечника представляет собой гомогалактуронан с низкой степенью этерификации и высокой молекулярной массой [19]. Пектин, выделенный из белокачанной капусты, представлен гомогалактуронаном с высокой степенью метилирования и небольшим числом 1,3-связанных боковых цепей. Особенностью данного пектина является наличие фрагмента ксилогалактуронана, в котором присутствуют терминальные и 1,4-связанные остатки D-ксилозы [20].

Кроме пектинов, структура которых представлена гомополимером, имеются сведения о пектинах со строением РГ-I.

Из сладкого перца, моркови, кожуры арбуза, выжимок сладкой и кислой вишни выделены пектины, содержащие главным образом домен рамногалактуронан РГ-I [20-23].

Из клубней картофеля выделен рамногалактуронан-I с боковыми цепями  $\beta$ -D-галактана и  $\alpha$ -L-арабинана [20].

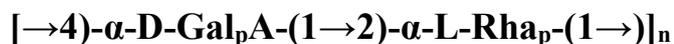
Из абрикоса выделен пектин, состоящий из D-галактуроновой кислоты, а также нейтральных моносахаридов L-рамнозы, D-арабинозы и D-галактозы [24].

Свекловичный пектин является гетерополисахаридом, состоящим из  $\alpha$ -1,4-D-галактуроновой кислоты и 1,2-связанных остатков L-рамнозы, чередующихся между собой [25].

Пектины соевых бобов представлены двумя группами: пектины с 1,4-связанными моносахаридами галактуроновой кислоты в качестве главной углеводной цепи; а также рамногалактуронан-I с разветвлениями в виде арабинана, галактана или арабиногалактана [20].

Пектин сабельника болотного *Comarum palustre L.* коренным образом изменил представление об абсолютной линейности галактуронанового кора [6].

В работе [20] сообщалось о сходстве структуры цитрусового и яблочного пектинов, с общей моделью в виде рамногалактуронана с чередующимися 1,2- и 1,4-связями:



Однако, наряду со сходством авторами было также отмечено более низкое содержание рамнозы в составе цитрусового пектина.

Другим автором при изучении состава и структуры яблочного пектина методом ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что исследованный полисахарид представляет собой смесь линейных полимеров - гомо- и рамногалактуронанов и разветвленных полисахаридов, в молекулы которого входят остатки галактуроновой кислоты [26].

Позднее появились сведения, указывающие на то, что в состав яблочного пектина в качестве основного компонента входит рамногалактуронан и некоторое количество гомогалактуронана, причем соотношение рамнозы и галактуроновой кислоты составляет 2:3 [27].

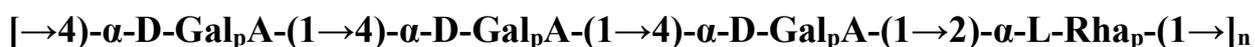
Другими авторами также подтверждается, что яблочный пектин обогащен рамногалактуронаном, т.е. его содержание выше по сравнению с гомогалактуронаном [28].

При характеристике структуры цитрусового пектина авторы указывают на преобладающую область, состоящую из цепей непрерывных 1,4-связанных остатков D-GalA, в которых от 60 до 70% остатков метилэтерифицированы [29].

Позднее появились сведения, подтверждающие, что гомогалактуронан является превалирующим доменом во всех исследованных цитрусовых пектинах по сравнению с рамногалактуронаном. Авторами также было показано влияние экстрагента на сохранение нативной структуры полисахарида и установлено, что пектины, экстрагированные водой и оксалатом аммония, содержат больше гомогалактуронана (90%) [30].

В исследовании авторов отмечено, что гомогалактуронан является доминантной областью в структуре цитрусовых пектинов [31].

Таким образом, цитрусовый пектин, в большей степени по сравнению с яблочным, по мнению многих авторов, представляет собой преимущественно гомополимер, состоящий из остатков  $\alpha$ -(1,4)-D-галактуроновой кислоты:



Тыква является перспективным, но еще недостаточно изученным источником пектина [32]. В работе авторы сообщают о широком спектре биологической активности тыквенного пектина: антидиабетической, иммуномодулирующей, противокашлевой и антиоксидантной [33].

Результаты исследования структуры тыквенного пектина указывают, что содержание галактуроновой кислоты ниже по сравнению с коммерческим цитрусовым образцом. При этом в структуре тыквенного пектина присутствует

большое количество нейтральных сахаров (галактопиранозы и арабинофуранозы) и О-Ас эфирных групп [34], рисунок 3.

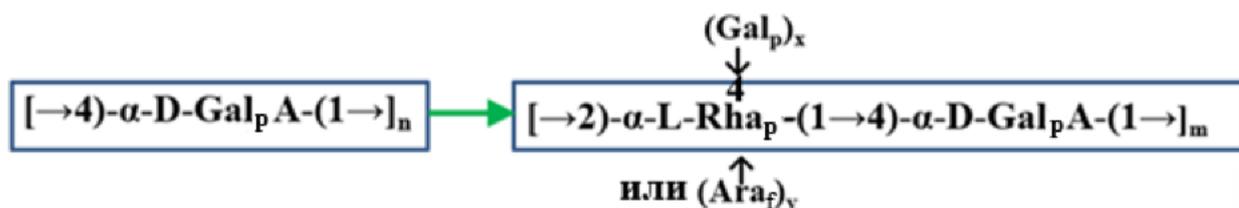


Рисунок 3 – Структура тыквенного пектина

Позднее другими авторами в результате применения методов ИК и ЯМР-спектроскопии было подтверждено, что тыквенный пектин состоит из метоксилированного галактуронана. Боковые цепи галактанов и арабианов присоединены к 4-му положению рамнозных остатков [35].

### 1.1.2 Методы получения пектиновых полисахаридов

К настоящему времени существует множество физических и химических методов выделения пектинов, включающих предварительную обработку сырья, использование микроволнового и ультразвукового воздействия, импульсное электрическое поле высокого давления, паровой взрыв, а также различные химические экстрагенты (кислоты, основания, соли, сверхкритические флюидные жидкости, субкритическую водную экстракцию) [36]. Известны также биологические методы (микробный, ферментативный) [36].

Однако, до настоящего времени не потеряли своей значимости методы химической экстракции с использованием водного, кислотного и солевого воздействия на растительное сырье [37].

В масштабах коммерческого производства пектины извлекают чаще всего с использованием неорганических кислот (азотной, фосфорной, соляной, серной) [38]. Применение этих экстрагентов позволяет получить пектин с высоким содержанием D-галактуроновой кислоты [39]. Однако, высокие температура и

концентрация минеральных кислот, а также длительная продолжительность экстракции, используемые при промышленном производстве, приводят к потере нативных свойств пектинов, в частности к деградации (гидролизу нейтральных боковых цепей), снижению молекулярной массы, желеобразующей и комплексообразующей способностей [37, 39, 40].

Наряду с неорганическими для выделения пектинов используют также органические кислоты, например, лимонную, уксусную, яблочную и винную [41]. Действие растворов слабых кислот сводит к минимуму деградацию целевого продукта [36]. Кроме того, водные растворы органических кислот способствуют получению пектина с хорошим выходом, высокой молекулярной массой и степенью этерификации, а также кажущейся вязкости [38, 42]. Кроме того, по сравнению с неорганическими кислотами органические биоразлагаемы, характеризуются более слабой кислотностью и вносят меньший вклад в загрязнение окружающей среды, что делает их более подходящими для крупномасштабного производства пектина.

В литературе также имеются сведения об использовании в качестве экстрагента горячей воды. Однако, в процессе длительного нагревания термическая деградация пектинов в результате  $\beta$ -элиминирования и отщепления боковых цепей приводит к получению пектинов низкого качества [43, 44]. Следовательно, предпочтительны более мягкие условия экстракции.

Одним из таких подходов является извлечение пектинов различными солевыми растворами (оксалата аммония, цитрата натрия и гидрофосфата натрия) [37]. Скорость экстракции и молекулярная масса пектина с использованием солевых экстрагентов значительно выше по сравнению с кислотными. Среди солевых экстрагентов оксалат аммония обеспечивает самую высокую скорость экстракции, наибольшую молекулярную массу и низкую зольность целевого продукта. Солевые растворы способствуют более эффективному экстрагированию пектинов из растительного сырья в мягких условиях, не вызывая значительной деградации полисахаридов [37]. Кроме того, при его использовании авторами

отмечается наибольший выход, степень этерификации и чистота выделенных пектинов [45].

### 1.1.3 Физико-химические свойства пектинов

Физико-химические характеристики пектиновых соединений зависят от их структурных особенностей, таких как состав мономерных звеньев, наличие различных функциональных групп (включая как незамещённые, так и этерифицированные карбоксильные группы), а также от значений молекулярной массы [46].

Пектины, в которых этерифицировано более 50% карбоксильных групп, считаются высокометоксилированными, а пектины, в которых этерифицировано менее 50% относятся к низкометоксилированным [47]. Высокоэтерифицированные пектины применяются в качестве студнеобразователей, загустителей, стабилизаторов в пищевой промышленности [48]. Низкоэтерифицированные пектины используются в медицине и фармацевтической промышленности при производстве продуктов лечебного и профилактического питания, средств для выведения из организма различных токсикантов [49].

Поскольку пектиновые вещества состоят из полисахаридных цепей различной длины, их характеризуют исключительно средней молекулярной массой. Например, молекулярная масса яблочного пектина может варьироваться от 20000 до 200000 Да, цитрусового пектина от 23000 до 360000 Да, свекловичного пектина от 24000 до 30000 Да [47].

Степень этерификации пектинов различна в зависимости от растительного источника, таблица 2. Чем ниже содержание O-CH<sub>3</sub> групп (на уровне 7%), тем более ярко выражена гелеобразующая способность [50].

Таблица 2 – Содержание эфирных групп

Пектин	Содержание метоксильных групп, %	Содержание ацетильных групп, %
Яблочный	7,15-11,4	0,30-0,69
Цитрусовый	6,90-9,60	0,24-0,50
Свекловичный	3,70-5,50	0,40-2,50
Корзинок подсолнечника	5,30-6,50	нет данных

Ацетильных групп в пектиновых молекулах значительно меньше, чем метоксильных. Пектины, содержащие ацетильные группы не более 1%, используются в пищевой промышленности при производстве студней [50].

Растворимость пектинов в воде зависит от степени этерификации и молекулярной массы: с увеличением степени этерификации и снижением молекулярной массы растворимость возрастает. Низкометоксилированные пектины обладают меньшей растворимостью по сравнению с высокометоксилированными аналогами. При 25°C и интенсивном перемешивании максимальная концентрация водного раствора пектина обычно не превышает 4-8%, тогда как нагревание до 80°C вызывает незначительное увеличение растворимости, что позволило получить авторам 10% раствор [50].

Структура пектиновых молекул может разрушаться при повышении температуры. По этой причине технологические операции с пектиновыми веществами, такие как сушка, проводят при температуре не выше 80°C, чтобы избежать деградации макромолекул и потери гелеобразующих свойств [50].

Введение в раствор полисахарида катионов металлов приводит к формированию комплексов металлов с молекулами пектина за счет взаимодействия с карбоксильными и гидроксильными группами полигалактуронана. Основными факторами, влияющими на комплексообразование, являются: семейство металла и условия проведения

реакции. Установлено, что прочность хелатов обратно пропорциональна степени этерификации [51].

*Водоудерживающая способность.* Водоудерживающая способность (ВС) пектинов определяется как количество воды, содержащееся в пектине после инкубации в воде и последующего центрифугирования. На этот показатель могут влиять гидрофобный/гидрофильный характер компонентов и общая плотность заряда макромолекулы [52]. Водоудерживающая способность зависит от гидратационной способности пектина, которая обусловлена содержанием ОН-групп. Высокая абсорбция воды пектином снижает скорость синерезиса в некоторых пищевых продуктах (например, йогуртах, молочных десертах и т.д.) [53].

*Растворимость.* В водных растворах молекулы пектина обладают спиральной конформацией, что способствует взаимодействию карбоксильных групп, расположенных на соседних полимерных цепях. Пектины плохо растворяются в органических растворителях. Однако, в таких средах, как глицерин и формамид, они проявляют склонность к набуханию [54, 55].

Степень полимеризации и этерификации макромолекул существенно влияет на их растворимость в воде. Так, высокоэтерифицированные низкомолекулярные пектины лучше растворяются в воде по сравнению с низкоэтерифицированными высокомолекулярными гликанами [47, 54, 56-58]. Растворимость разветвленных полисахаридов меньше, чем линейных [59].

*Вязкость.* В водной среде углеводные макромолекулы активно взаимодействуют между собой и с крупными молекулами других веществ, что приводит к увеличению вязкости гидрогелей. При рН 6-7 отмечаются максимальные значения вязкости. Повышение кислотности среды до рН 4 вызывает снижение вязкости до минимальных значений [54, 60, 61].

Вязкостные характеристики пектинов частично обусловлены содержанием этерифицированных карбоксильных групп в макромолекуле. Низкометоксилированные пектины (степень этерификации 20-50%) в водных растворах демонстрируют свойства, характерные для высокомолекулярных

пектинов, тогда как повышение степени этерификации более 50% способствует проявлению сходства с низкомолекулярными пектинами [54].

*Способность к образованию металлокомплексов* (включая тяжелые и радиоактивные металлы) позволяет рекомендовать пектин в рацион питания людей, работающих во вредных условиях труда [54].

Комплексообразующая способность пектина зависит от pH среды. В таблице 3 приведены данные о максимальной комплексообразующей способности пектинов в зависимости от кислотности среды [62].

Таблица 3 – Комплексообразующая способность пектинов в зависимости от pH среды

Пектин	Комплексообразующая способность, мг Pb <sup>2+</sup> /г	pH
Свекловичный	505	5
Подсолнечный	455	9
Арбузный	380	5
Яблочный	312	5
Виноградный	283	10

Разбавленные растворы пектинов проявляют большую способность к комплексообразованию, что может быть связано со снижением вязкости и, следовательно, повышением скорости диффузии катионов металлов к карбоксильным группам [54].

#### 1.1.4 Биологическая активность

Многообразие видов биологической активности, проявляемой пектинами (иммуномодулирующие, противовоспалительные, противораковые, антиоксидантные, антибактериальные и гипогликемические свойства и др.),

вызывает растущий интерес исследователей различных областей: пищевой промышленности, косметологии, фармакологии, медицины [1, 63].

*Гипогликемическая активность.* Лечение сахарного диабета с использованием пектинов снижает побочные эффекты в отличие от применения синтетических антидиабетических препаратов [1].

В нескольких исследованиях показано положительное влияние пектина на снижение уровня глюкозы в крови. В ходе исследования на крысах с диабетом выявлена гипогликемическая активность низкометоксильных и высокомолекулярных пектинов, выделенных из плодов маракуйи *Passiflora edulis*. При этом отсутствовали побочные эффекты, влияющие на поражение почек, печени и поджелудочной железы [64].

Было высказано предположение [65], что гипогликемическая активность пектинов обусловлена уменьшением всасывания глюкозы в кровь и, следовательно, снижением биосинтеза инсулина поджелудочной железой.

В одной из работ авторы предлагают использовать в качестве матрицы для доставки инсулина композиционные материалы на основе нано- и микрочастиц хитозан-пектинового комплекса [66]. При этом при пероральном приеме высвобождение лекарственного средства осуществляется постепенно в течение двух часов.

Другими исследователями предложены композитные микрогранулы из пектина и арабиноксилана для переноса инсулина [67].

*Влияние пектинов на уровень холестерина.* Накопление холестерина в организме связано с риском сердечно-сосудистых заболеваний. Диета, богатая растворимой клетчаткой, такой как пектин, приводит к снижению общего холестерина и липопротеинов низкой плотности в крови, не влияя при этом на липопротеины высокой плотности [68].

Пектины обладают способностью образовывать вязкие гели, связывающие холестерин и желчные кислоты, способствуя их выведению и уменьшая реабсорбцию. Абсорбция холестерина дополнительно затрудняется нарушением образования мицелл, состоящих из солей желчных кислот, фосфолипидов и

жирных кислот [69, 70]. Различные исследования показали, что высокометоксилированные и высокомолекулярные пектины более эффективны в снижении уровня холестерина по сравнению с низкометоксилированными [65].

При исследовании пектинов, выделенных из различных природных источников (цитрусовых и банановых маракуй), было установлено влияние природы пектина на степень переваривания липидов. Эффективность переваривания липидов уменьшалась с увеличением молекулярной массы и метоксилирования пектина [71].

*Антиоксидантная активность.* Пектиновые полисахариды являются безопасными антиоксидантами и превосходят синтетические вещества, обладающие цитотоксичностью.

В работе [72] показана зависимость антиоксидантной активности от содержания нейтральных ОН- и кислых СООН-групп, поэтому высокое содержание урсонических кислот объясняет проявление достойной антиоксидантной активности против радикалов DPPH и ABTS.

В работе [73] показано, что обработка ультразвуком кожуры плодов маракуйи (*Passiflora edulia Sims*) приводит к получению пектина с более низкой молекулярной массой и более высокой антиоксидантной активностью.

Полисахариды, выделенные из корневища растения любисток *L. chuanxiong*, обладают противоопухолевыми [74] и антиоксидантными [75] свойствами. Структура пектина представляет собой длинные сегменты гомогалактуронана, чередующиеся с РГ-I, а также боковыми цепями арабиногалактана I и арабинана [76]. Этот полисахарид продемонстрировал эффективную защиту от окислительного стресса кишечника.

Показано, что пектин из кожуры граната может применяться в качестве антиоксиданта и являться перспективным функциональным продуктом питания вследствие способности улавливать гидроксильные радикалы, радикалы DPPH и супероксидные анион-радикалы [77].

Пектин из кожуры джекфрута, включающий галактуроновую кислоту, глюкозу, арабинозу, галактозу и рамнозу, также проявляет антиоксидантную

активность и рекомендован для применения при производстве продуктов питания [78].

Антиоксидантная активность ацеролы делает возможным ее применение при различных нарушениях, вызванных окислительным стрессом [79, 80]. Исследование антиоксидантной активности показало способность полисахарида защищать клетку от цитотоксичности, вызываемой  $H_2O_2$  [81].

Пектин из кожуры мандарина, остатков топинамбура обладает значительной антиоксидантной способностью [82, 83].

*Антимикробная активность.* Значительный интерес представляют данные об антимикробной активности пектинов.

Для свекловичного, яблочного, цитрусового, айвового и бахчевых пектинов свойственно проявление ингибирующей активности на рост грибковых культур *Candida* [84].

Установлено, что в присутствии 5 % водного раствора пектина представители рода *Salmonella* и *Shigella* в течение короткого времени погибают [85].

Пектин, полученный из морской травы семейства *Zostera* – зостерин – подавляет рост грамотрицательных и грамположительных бактерий: *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* [86].

При исследовании антибактериальной активности яблочного, цитрусового, свекловичного пектинов установлено, что они проявляют различные антибактериальные свойства по отношению к штаммам микроорганизмов, максимальное значение этого показателя отмечается у свекловичного пектина в отношении *Ps. Aeruginosa* [87].

Показано, что ингибирующее действие 1%-го раствора яблочного пектина на рост стафилококков и стрептококков составляет 23,6-38,1% [88].

Пектин в концентрациях 2-5% обладает высокой антибактериальной активностью в отношении *Vibrio cholerae* [89].

Показано, что 3%-водный раствор пектина обладает выраженным антидиарейным, бактерицидным и детоксикационным действием в комплексной терапии острых кишечных инфекций у детей раннего возраста [90].

## **1.2 Модифицированные пектины в качестве матрикса для создания материалов с заданными свойствами**

Наличие в составе молекулы пектина большого количества активных функциональных групп (-ОН, -СООН, -ОСН<sub>3</sub>, -ОАс) обеспечивает возможность образования разнообразных производных соединений.

В последнее время исследовательский интерес сосредоточен на формировании разнообразных стратегий изменения структуры пектина с целью синтеза модифицированных производных, обладающих заранее заданными характеристиками. В исследовании [91] детально рассмотрены многочисленные подходы к химической и физико-химической трансформации пектиновых макромолекул.

К ним относятся реакции алкилирования и амидирования, процессы сульфатирования и окисления, а также модификации, связанные с удлинением макромолекулярных цепей за счет реакций сшивания, и, напротив, сокращением длины цепей путем деполимеризации или ферментативного расщепления.

### **1.2.1 Ацетилированные пектины**

Ацетилирование является одним из ключевых методов химической модификации пектиновых соединений, направленных на замещение гидроксильных групп алкильными фрагментами. Биополимеры, полученные из различных растений, например, таких как свёкла, картофель или подсолнечник, могут подвергаться ацетилированию по гидроксильным группам, расположенным во втором и/или третьем положении углеродного скелета остатков галактуроновой кислоты [91].

Такая этерификация приводит к снижению устойчивости комплекса пектина с ионами кальция [92, 93], что, в свою очередь, оказывает негативное влияние на способность материала к формированию гелевой структуры. Исследования показывают, что модификация одного из восьми звеньев D-галактуроновой кислоты в позициях С-2 или С-3 способна полностью остановить процесс гелеобразования.

Подобное поведение пектинов обусловлено пространственным влиянием ацетильных групп, затрудняющим приближение ионов кальция к ближайшим карбоксильным группам за счёт стерического экранирования.

Кроме того, как указано в исследовании [94], процесс ацетилирования способен вызывать конформационные изменения и образование новых комплексов. Эти изменения дополнительно ослабляют способность материала к образованию геля.

Присутствие ацетильных групп снижает эффективность координационного взаимодействия катионов с функциональными группами, локализованными на остатках галактуроновой кислоты, или затрудняет формирование конформации, необходимой для связывания катиона с полимером. В работе [95] показана возможность применения ацетилированных пектинов в качестве стабилизаторов и эмульгаторов.

Авторами также установлено, что ацетилирование влияет на механизм высвобождения слабокислых лекарственных средств (например, ибупрофен), что вызывает снижение полярности биомолекулы и приводит к уменьшению растворимости пектина в процессе его метаболизма.

При модификации чаще всего в роли растворителя применяются диметилсульфоксид либо формамид, а катализаторы представлены пиридином или N-метилимидазолом. Для повышения эффективности ацетилирования ангидриды высших карбоновых кислот дополнительно алкилируются по свободным гидроксильным группам.

В работе [96] описана методика этерификации пектина с применением ангидридов пальмитиновой, олеиновой и линолевой кислот. Реакционную смесь

получают путем совместного перемешивания пектина и указанных ангидридов в присутствии катализатора – карбоната калия ( $K_2CO_3$ ), без использования растворителя [91]. Подобный способ модификации отличается высокой скоростью, эффективностью, экономичностью и экологичностью.

### 1.2.2 Амидированные пектины

Амидированные пектины, содержащие первичные аминогруппы  $-CO-NH_2$  (рисунок 4), относятся к числу наиболее простых по структуре, но в то же время широко востребованных форм производных пектиновых полисахаридов [91]. Эти соединения обладают важными технологическими свойствами, включая высокую желирующую способность, низкую чувствительность к присутствию ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ) и уровню кислотности среды.

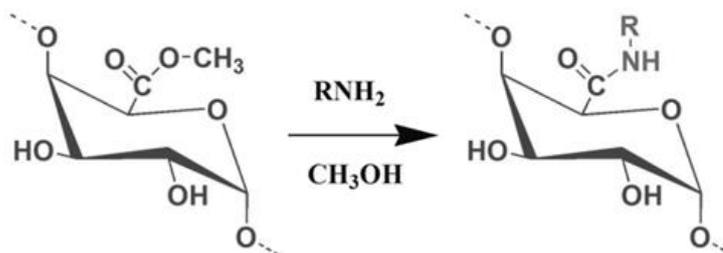


Рисунок 4 – Амидирование пектинов

Гели амидированных пектинов обладают термообратимостью: они способны переходить из твердого в жидкое состояние при нагревании и восстанавливаться обратно в твердое после охлаждения.

Высокая желирующая способность амидированных пектинов позволяет изготавливать гидрогелевые микрошарики, которые перспективны для целенаправленной доставки лекарственных средств в толстую кишку, включая такие препараты, как индометацин и сульфаметоксазол [97], а также для перорального введения инсулина [98].

Аммонолиз метилэфирных групп высокометоксилированных пектинов с использованием аммиака в безводном метаноле является распространённым методом получения амидированных пектинов.

### 1.2.3 Тиолированные пектины

Развитие «второго поколения» мукоадгезивных систем стимулировало активные исследования в области тиолирования пектинов. В исследовании [99] приводится методика получения тиолированных пектинов на основе реакции этерификации с использованием тиогликолевой кислоты в кислой среде (соляная кислота), как показано на рисунке 5.

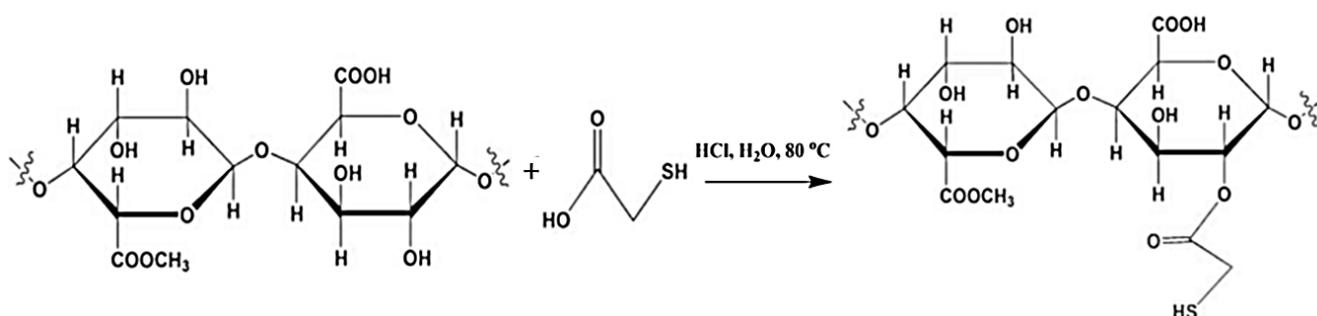


Рисунок 5 – Этерификация пектина тиогликолевой кислотой в присутствии соляной кислоты

Введение тиольных групп в структуру пектина приводит к существенному увеличению его способности к мукоадгезии. Как показано в работе [100], наночастицы, полученные на основе тиолированных пектиновых материалов, продемонстрировали более высокую эффективность в транспортировке лекарственного препарата – тимолола малеата – через роговицу глаза.

Эти результаты подтверждают перспективу использования химически модифицированных тиомеров пектина для разработки новых офтальмологических лекарственных средств.

### 1.2.4 Сульфатированные пектины

Включение сульфатных групп в структуру пектиновых полимеров вызывает устойчивый интерес со стороны исследователей, поскольку данная химическая модификация позволяет получить соединения, перспективные для использования в биомедицинских целях.

В последние годы опубликованы данные, свидетельствующие о том, что сульфатирование пектинов способствует улучшению противомикробной, противокреветочной и противотромботической активности [101, 102].

Процесс сульфатирования пектиновых соединений, как правило, осуществляется с применением различных серосодержащих реагентов, включая серную и хлорсульфоновую кислоты, метилсульфат, триоксид серы, сульфурилхлорид и сульфаминовую кислоту. Для проведения реакций используют органические растворители и катализаторы, среди которых чаще всего применяются формамид, диметилсульфоксид, пиридин и триметиламин.

Например, сульфатирование галактуронана протекает по следующей схеме, рисунок 6 [103].

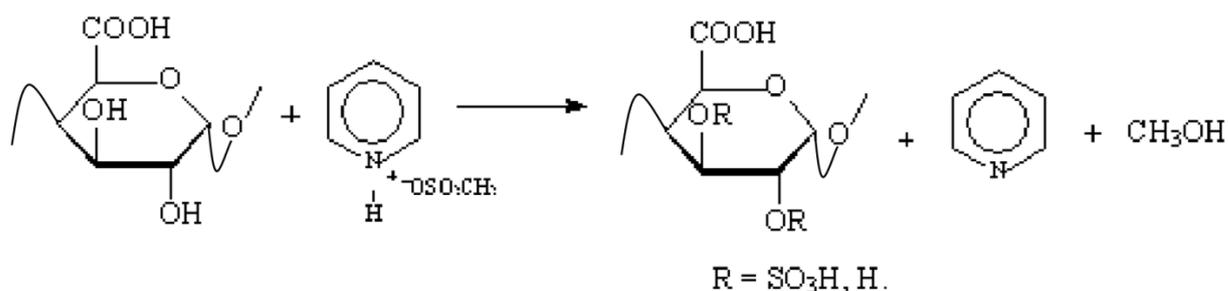


Рисунок 6 – Сульфатирование галактуронана метилсульфатом пиридином

Согласно результатам, представленным в исследовании [104], сульфатированные формы пектиновых соединений проявляют выраженную антикоагулянтную активность, сопоставимую с фармакологическим действием гепарина. Биологическая эффективность подобных структур в значительной мере определяется происхождением растительного сырья, составом мономерных

звеньев в полисахаридной цепи, а также степень сульфатирования макромолекулы.

Кроме того, сульфатированные производные пектинов проявляют более высокую антимикробную активность в отношении *Bacillus cereus* и *Vibrio fischeri*, что расширяет их потенциальное применение в медицине и фармацевтике.

### 1.2.5 Комплексы пектинов с лекарственными препаратами

Пектиновые полисахариды, как в природном, так и модифицированном виде, могут служить основой для создания новых систем доставки лекарственных средств. Такие материалы разрабатываются посредством ионного или ковалентного связывания пектиновых цепей непосредственно с лекарственными веществами. Кроме этого, возможно формирование матриц на основе пектина с другими полисахаридами, что позволяет включать в их полости соединения с фармакологической активностью [17].

Неоднородность молекулярной структуры поли- и олигосахаридов оказывает значительное влияние на спектр их биологической активности. В работе [105] показано, что однородные фрагменты полисахаридных цепей проявляют более высокую активность по сравнению с менее упорядоченными блоками макромолекул.

Химически модифицированные пектины, выделенные из растительного сырья, являются эффективной матрицей для таких лекарственных средств как метранидазол, ацеклофенек, мелоксикам и др. [106].

Предложена новая лекарственная форма противорвотного препарата (домперидона) на основе пектина с постепенным высвобождением лекарства, что обеспечивает более длительный терапевтический эффект [107].

Возможность использования термообратимых гидрогелей на основе пектина и хитозана для контролируемого высвобождения лекарств (месаламин, куркумин и прогестерон) позволяет сократить ежедневный прием лечебных препаратов, что способствует улучшению образа жизни многих пациентов [108].

Комплексы пектина с ацетилсалициловой кислотой характеризуются снижением раздражающего действия аспирина на стенки желудочно-кишечного тракта при сохранении фармакологической активности [109].

Комплексы пектина с лекарством «Ибупрофен» характеризуются отсутствием побочных эффектов [110].

Комплекс цитрусового пектина с гипотензивным препаратом «Нифедипин» также не имеет побочных эффектов [111].

Включение в состав цитрусовых пектинов препаратов «Амоксициллин», «Тетрациклин» позволило получить нетоксичные водорастворимые комплексы, обладающие противомикробным действием [112, 113].

Пектины все более активно используются в медицине в качестве биосорбентов для выведения из организма катионов тяжелых металлов [114].

Однако, способность пектинов связывать катионы металлов можно использовать не только для детоксикации, но и для введения необходимых микро- и макроэлементов в состав организма при их дефиците.

### **1.3 Пектиновые комплексы с катионами металлов и перспективы их практического использования**

Учитывая уникальные физико-химические характеристики как микро-, так и макроэлементов, становится возможной рациональная разработка фармацевтических средств и нутрицевтиков, обладающих контролируемым механизмом высвобождения ионных форм биологически значимых металлов [115].

Интерес отечественных и зарубежных исследователей к получению новых лекарственных препаратов с запрограммированными свойствами ежегодно растет. При этом новые подходы к созданию таких лекарств базируются на возможности использования пектинов в качестве носителя для получения комплексов с различными наполнителями. Среди таких исследований выделяется модификация пектинов путём включения катионов металлов, в том числе  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Физиологические свойства некоторых катионов представлены в таблице 4 [116].

Таблица 4 – Физиологические свойства катионов [116]

Катионы металлов	Свойства катионов
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	Кальций играет важную роль в механизмах свёртывания крови и служит структурным компонентом костной ткани и зубов. Магний входит в состав более 300 ферментов, регулирующих процессы синтеза белков, репликации ДНК, энергетического обмена и мышечной активности. Он стабилизирует структуру АТФ, обеспечивая энергетическое снабжение клеток, и способствует нормализации артериального давления и сердечного ритма.
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	Ионы железа ( $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ ) играют ключевую роль в процессах дыхания, кроветворения, метаболизма и иммунного ответа.
$\text{Cu}^{+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	Медь входит в состав ряда ферментов, участвующих в процессах окислительно-восстановительного метаболизма, нейтрализации активных форм кислорода и синтеза нейромедиаторов. Влияет на формирование соединительной ткани, поддержание структуры сосудистой стенки и функционирование иммунной системы.
$\text{Zn}^{2+}$	Цинк играет важную роль в метаболизме жирных кислот, участвует в синтезе нуклеиновых кислот, аминокислот, белков и ряда гормонов.

Современные исследования подтверждают, что комплексы пектинов с катионами металлов значительно усиливают терапевтические эффекты по сравнению с нативным пектином [117].

Одними из первых в России научных трудов, направленных на исследование металлокомплексов, образованных пектиновыми соединениями, стали работы,

выполненные в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова [117-120]. В рамках этих исследований был разработан двухстадийный метод синтеза соответствующих комплексов, предусматривающий образование пектата натрия как ключевого промежуточного соединения.

Таким образом, наблюдается повышение выхода металлокомплексных соединений на основе пектина. Композиции, включающие катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , демонстрируют более ярко выраженное биологическое действие, что связано с их совокупным влиянием на гемопоэтические процессы в организме.

Композитные структуры на основе пектина, содержащие комплексные соединения ионов натрия, кальция и железа (пектин- $\text{NaCaFe}$ ), а также композиции с добавлением кобальта и меди (пектин- $\text{NaFeCoCu}$ ), демонстрируют выраженный синергизм компонентов. Эти системы рассматриваются как потенциально эффективные препараты для коррекции нарушений кроветворения, в том числе при железодефицитных состояниях и формах анемий опухолевого генеза [121].

Дополнительное модифицирование пектиновых структур посредством введения ионов  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к значительному усилению их антимикробных свойств. Это, в свою очередь, открывает новые перспективы для использования указанных биополимерных комплексов в области клинической медицины [122].

В 2021 году были получены и исследованы композитные материалы на основе пектина с катионами  $\text{Mg}^{2+}$  [123]. Разработка подобных препаратов расширяет перспективы их применения не только как антистрессовых средств, но и в терапии кардиологических заболеваний. Данные препараты не вызывают побочных эффектов и рассматриваются как биодоступные источники макроминералов – магния и натрия и стимулируют иммунную систему.

Установлено, что включение ионов серебра в пектиновые комплексы повышает их противомикробную активность в отношении бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [124].

В 2023 г. этими же авторами разработан водорастворимый пектиновый металлокомплекс ПГNaCo (ПГ – полигалактуронат), перспективный для

фармакологии и медицины в качестве противоопухолевого препарата. По результатам исследований авторы установили, что полученная композиция обладает цитотоксической активностью в отношении опухолевой клеточной линии карциномы легкого человека, активностью в отношении аденокарциномы молочной железы и практически не оказывает токсического влияния на нормальные клетки [125].

В 2024 г. ученые из Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова создали фармакологическую композицию на основе водорастворимого комплекса полигалактуроната калия и кобальта (ПГКСо) и полигалактуроната натрия и кобальта (ПГNaСо). Авторами показано, что целевые продукты обладают водорастворимостью, малой токсичностью (LD50 выше 5000 мг/кг) и селективной цитотоксической активностью в отношении клеток опухолевых линий различного генеза. Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего исследования водорастворимых металлокомплексов и фармакологических композиций на основе пектинов для лечения злокачественных опухолей [126].

Другой исследовательской группой были получены пектинсодержащие композиты яблочного пектина с различной степенью этерификации, в структуру которых вводились катионы меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) [127], методика получения которых повторяла ранее предложенные этапы синтеза [117-119]. При этом пектин взаимодействует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием комплексов в молярном соотношении 2:1, что подтверждено спектрофотометрическим анализом. Согласно данным инфракрасной спектроскопии, участие в комплексообразовании принимают карбоксильные и гидроксильные функциональные группы молекулы пектина. Результаты термогравиметрического анализа, совмещённого с дифференциальной сканирующей калориметрией, продемонстрировали высокую термическую устойчивость полученных модифицированных образцов.

Помимо двухстадийного метода, может применяться и одностадийный способ синтеза композитов [128], предполагающий только добавление раствора соли. ИК-спектроскопический анализ подтвердил наличие пектата серебра. Исследователи предложили использовать синтезированные комплексы,

содержащие ионы серебра, в качестве антимикробных препаратов, предназначенных для терапии инфекций, поражающих носоглотку.

Согласно результатам, представленным в работах [129, 130], установлено, что медные комплексы на основе пектинов яблока и тыквы, демонстрируют различия в физико-химических характеристиках и противогрибковой активности. Вероятно, это обусловлено особенностями полисахаридных матриц, применённых при синтезе комплексов.

Наряду с получением пектиновых комплексов с катионами металлов проводятся исследования по включению в кислые полисахариды наночастиц металлов. При этом исследователи используют как традиционные методы анализа (ИК-спектроскопию, УФ-спектрофотометрию), так и современные (динамическое светорассеяние, просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция) [131-135]. В этих работах отмечено выраженное антимикробное действие исследуемых соединений.

Отмечено также, что пектины, модифицированные наночастицами серебрами (биометаллокомпозиты), демонстрируют повышенную антиоксидантную активность и цитотоксичность по сравнению с исходными полисахаридами [132].

Новые материалы на основе пектиновых металлокомплексов могут быть использованы в различных формах: в виде растворов, гелей, паст, тонких пленок, гранул или сухого порошка.

Композитные пленки, сформированные на основе пектиновой матрицы с внедрением наночастиц серебра, характеризуются выраженной антимикробной активностью, высокой степенью механической прочности, термической стабильностью, а также эффективными барьерными свойствами в отношении влаги. Установленный синергетический эффект между органическим полимером и металлическими наноструктурами объясняет совокупность наблюдаемых характеристик. Одним из наиболее перспективных направлений практической реализации таких материалов является их использование в качестве упаковки для пищевых продуктов: это способствует как увеличению сроков хранения

продукции, так и улучшению санитарной безопасности при транспортировке и складировании [133].

Наряду с возможностью использования в пищевой промышленности, биопленки можно также применять для медицинских целей, поскольку эти металлокомпозиты способствуют быстрому и успешному заживлению ран [134].

На рисунке 7 приведена схема процесса синтеза соответствующих металлокомплексов. В изображении синим цветом обозначены функциональные группы альдегидного и гидроксильного типа, тогда как красным цветом выделены карбоксилатные фрагменты, принимающие непосредственное участие в построении координационной структуры полученного металлополимерного соединения [134].

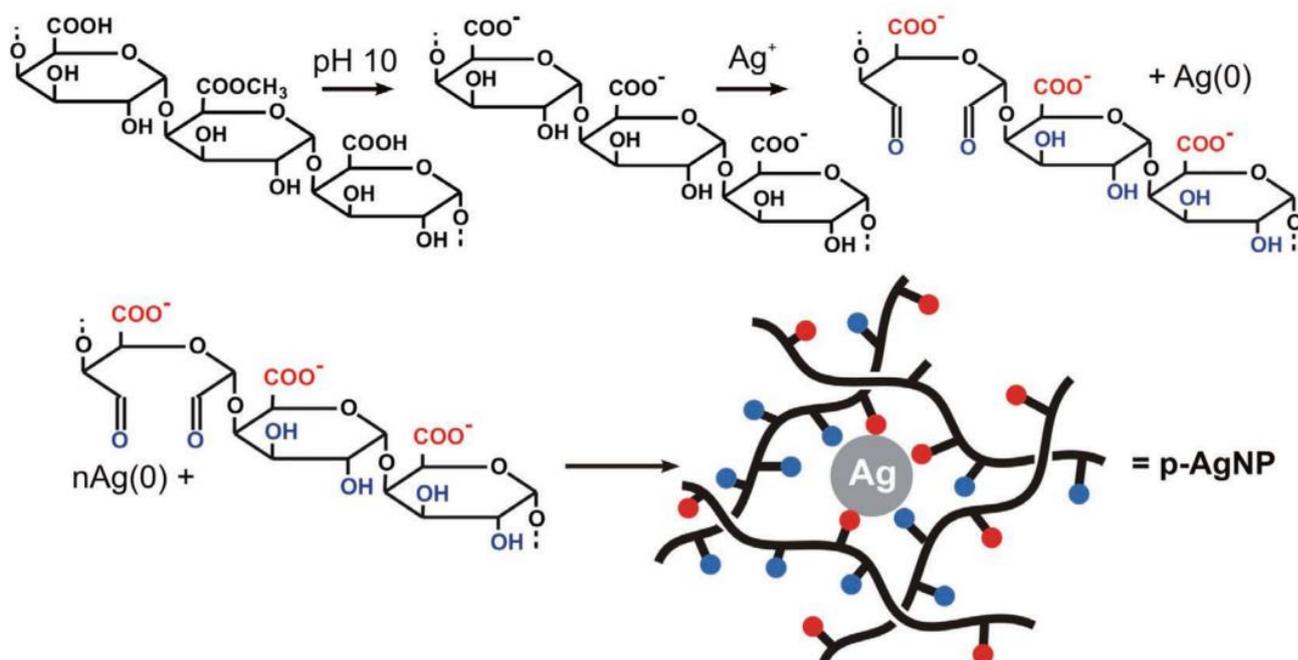


Рисунок 7 – Реакция между Ag<sup>+</sup> и пектином при основном pH [134]

Помимо серебряных наночастиц, в пектиновую биополимерную основу возможно введение наночастиц золота, что открывает перспективы для создания целенаправленно действующих лекарственных форм. Такая структурная модификация способствует разработке биоматериалов, предназначенных для

направленной доставки лекарств, включая зидовудин, доксорубин и фолиевую кислоту [136, 137].

На сегодняшний день сведения о применении одновалентных ионов металлов, таких как натрий, калий и литий, в роли структурных модификаторов пектиновых биополимеров остаются фрагментарными. Установлено, что указанные катионы способствуют снижению электростатического взаимодействия между макромолекулярными цепями, тем самым усиливая соединение полисахаридных цепей за счёт формирования водородных связей [138-141]. Кроме того, была экспериментально подтверждена возможность введения одновалентных металлов в этерифицированные пектины [142].

Согласно данным, представленным в научной литературе, механические характеристики пектиновых гелей во многом зависят от природы катионов, входящих в их состав. В частности, в исследовании [138] установлено, что в условиях низкой степени метоксилирования пектина катионы калия ( $K^+$ ) обеспечивают формирование структур с большей прочностью по сравнению с аналогами, содержащими натрий ( $Na^+$ ). Полученные результаты коррелируют с данными, опубликованными другими авторами, представившими зависимость прочности гелей от природы катиона в более широком ряду в следующем порядке:  $Li^+ < Na^+ < K^+$  [141, 142].

В ряде научных работ особое внимание уделено формированию координационных структур на основе пектинов и ионов двухвалентных металлов. Особенно подробно изучены системы с участием ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ), выполняющих функцию комплексообразующих центров. Взаимодействие данных катионов с полисахаридной цепью описывается в рамках модели, известной как «яичная коробка» [143]. Установлено, что снижение степени этерификации молекулы пектина, сопровождающееся увеличением количества доступных карбоксильных групп, способствует более эффективному включению кальциевых ионов в структуру комплекса [144-152].

Помимо кальция, в качестве ионов, способствующих пространственной сшивке пектиновых структур, могут использоваться и другие двухзарядные

катионы, такие как  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Их участие в образовании координационных соединений позволяет получать функциональные материалы, пригодные для применения в составе биополимерных платформ (каркасов), предназначенных для направленной транспортировки фармакологических соединений [153-157].

Катионы цинка, в отличие от кальциевых ионов, преимущественно координируются с гидроксильными группами полисахаридной цепи, что приводит к образованию менее упорядоченной трёхмерной сетки. Такая структура отличается от характерных для кальция димеров «яичной коробки», демонстрируя более низкую степень структурной однородности [157].

Включение катионов металлов в полисахаридный каркас показано на рисунке 8.

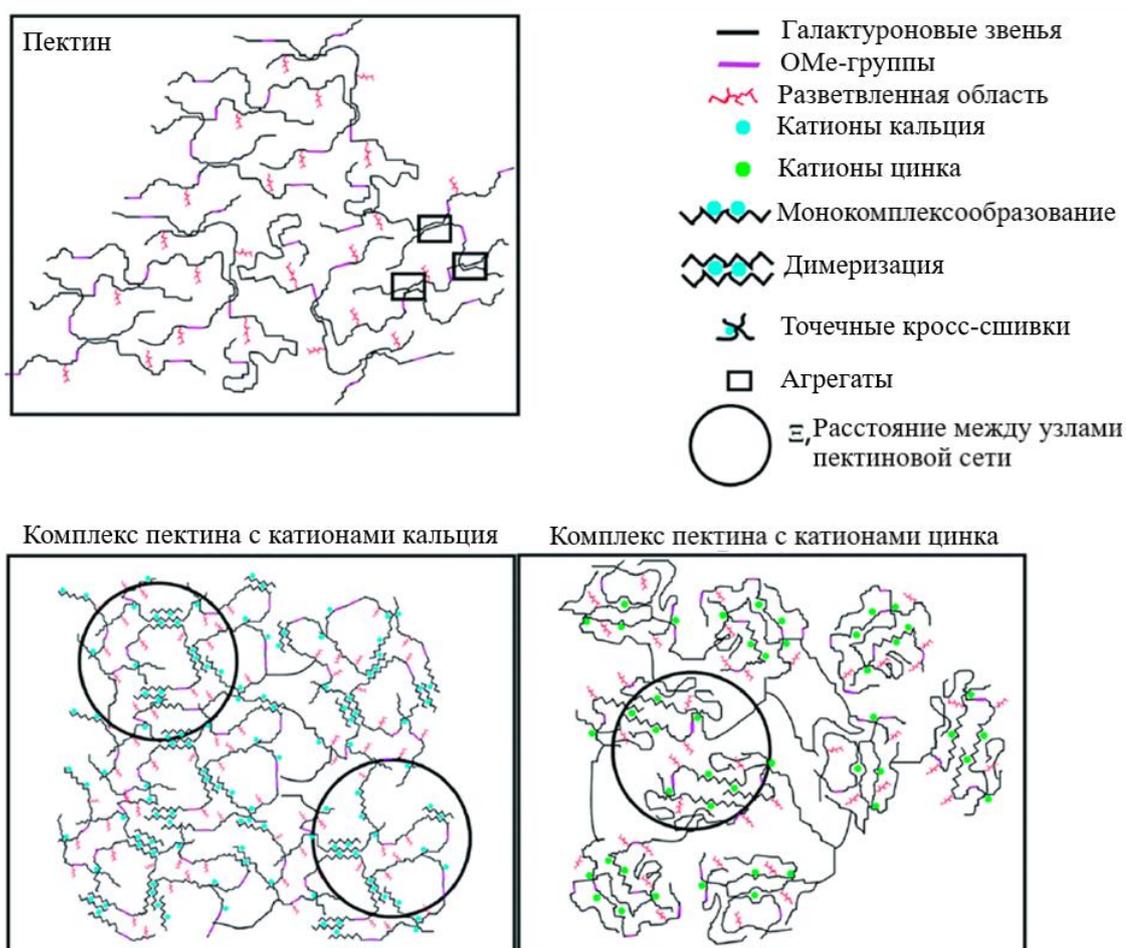


Рисунок 8 – Включение катионов металлов в пектиновую структуру [157]

Согласно полученным экспериментальным данным, скорость диффузии ионов цинка ( $Zn^{2+}$ ) оказывается существенно ниже по сравнению с кальцием ( $Ca^{2+}$ ) и барием ( $Ba^{2+}$ ), что обусловлено различиями в гидрофильных свойствах указанных катионов и их сродстве к молекуле воды при взаимодействии с полигалактуроновой кислотой [158]. В случае магния ( $Mg^{2+}$ ) образование гелеобразной структуры оказывается невозможным, поскольку данный ион проявляет высокую степень гидратации и преимущественно формирует координационные связи с молекулами воды, а не с функциональными группами пектина.

Биополимерные плёнки на основе пектина, модифицированные ионами цинка ( $Zn^{2+}$ ), демонстрируют выраженное антимикробное действие по отношению к патогенным микроорганизмам, таким как бактерии *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и грибы *Candida albicans* [149], рассматриваются как перспективные биоматериалы для антисептической обработки и микробиологической защиты медицинских изделий [156].

#### 1.4 Методы исследования пектиновых металлокомплексов

Современные физико-химические методы исследования позволяют установить не только структуру полисахаридов и комплексов на их основе, но и провести идентификацию их функциональных групп, оценить степень включения катионов в пектиновый матрикс, определить содержание катионов металлов, сравнить термостабильность исходных и модифицированных пектинов. Для этих целей в основном применяются методы: ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, фотокolorиметрии, спектрофотометрии, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса на ядрах  $^{13}C$ , термогравиметрический анализ, метод электронного парамагнитного резонанса.

### 1.4.1 ИК-спектроскопия

Наиболее активно используемым методом для оценки наличия разнохарактерных функциональных групп в составе макромолекулы пектинов и их комплексов является ИК-спектроскопия.

Результаты изучения ИК-спектров нативного и модифицированного катионами железа пектинового полисахарида приведены в работе [3]. Сравнение полученных ИК-спектров исходного цитрусового пектина, пектата натрия и металлокомплекса с долей замещённых катионов натрия на катионы железа позволило выявить различия в области  $1730\text{-}1740\text{ см}^{-1}$  (карбонильных групп) и небольшой интенсивности пик при  $1613\text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса пектина с катионами натрия и железа происходит увеличение интенсивности сигнала в области  $1620\text{ см}^{-1}$  и исчезновение при  $1730\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ , что указывает на полное удаление этерифицированных групп, замещением метильных радикалов катионами натрия.

### 1.4.2 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Количественное определение содержания макро- и микроэлементов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в составе композитных материалов на основе пектина с катионами поливалентных металлов проводили на атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой [120, 122, 123, 159-162]. В качестве растворителя для пробы использовали 0,1 М раствор серной кислоты [123].

### 1.4.3 Термогравиметрический анализ, совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией

Результаты исследования термического анализа исходного яблочного пектина и металлокомплекса с катионами железа показали, что

модифицированный пектин является более термостабильным в результате нагрева образцов до 600°C. Остаточные массы исходного яблочного пектина и комплекса яблочного пектина с катионами железа составляли 25,63% и 52,30%, соответственно [163].

#### 1.4.4 Фотоколориметрия

Одним из методов определения сорбционной способности пектинов является фотоколориметрия [164]. Концентрацию водных растворов пектина варьировали в диапазоне от 0,5 до 2,0%. Связывающую способность определяли путем взаимодействия раствора пектина с растворами сульфата меди или нитрата свинца. Исследования проводили в кислой и щелочной средах. Растворы выдерживали в термостате в течение 30 и 60 минут при разных температурах (20, 37°C). Полученные осадки отделялись фильтрованием, затем измеряли оптическую плотность растворов. По разности взятого исходного количества меди или свинца и количества не связавшихся в комплекс катионов определяли, сколько миллиграммов металла связывается с пектином. Авторами установлено, что наибольшее связывание пектина с ионами металлов происходит в щелочной среде в течение 1 ч при температуре 37°C.

#### 1.4.5 ЯМР-спектроскопия

Результаты исследования структуры комплекса яблочного пектина с катионами марганца методом ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  приведены в работе [165]. При взаимодействии яблочного пектина с катионами  $\text{Mn}^{2+}$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдались химические сдвиги всех ядер углерода  $^{13}\text{C}$  пектина в сильное поле на 0,27-0,29 м.д. Кроме того, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  вместо сигнала свободного карбоксилат-аниона при 175,79 м.д. появлялся сигнал при 159,71 м.д., соответствующий координированному с катионом металла карбоксилат аниону.

### 1.4.6 Спектрофотометрический анализ

Для определения состава образующихся соединений при взаимодействии пектина с катионами меди использован спектрофотометрический метод [127]. Мольный состав комплексов в системах пектин- $\text{Cu}^{2+}$ , равный 2:1, установлен методами насыщения и изомолярных серий. Кроме того, для оценки комплексообразования авторами отмечено изменение формы спектров поглощения и величины оптической плотности раствора сульфата меди (II) в присутствии пектинов. Установлено, что процессы комплексообразования во всех системах сопровождаются гипсохромным сдвигом и гиперхромным эффектом.

### 1.4.7 Атомно-силовая микроскопия

Результаты исследования морфологии поверхности образцов пектиновых металлокомплексов (пектата и пектината натрия-магния) методом атомно-силовой микроскопии приведены в статье [123]. Водный раствор комплекса объемом 7 мкл ( $c = 10^{-4}$  г/л) наносили на поверхность слюды. Установлено, что пленка пектината натрия-магния содержит единичные включения эллиптической формы, мелкие частицы размером 20-50 нм, более крупные – 100-200 нм. В пленках комплекса пектата натрия-магния можно отметить волокнистые частицы, длина которых варьируется в диапазоне 50-200 нм, а ширина – 10-30 нм.

В более раннем исследовании этих же авторов получены изображения поверхности образцов комплексов пектина с катионами кальция, меди, железа, кобальта, цинка, а также с содержанием двух и трех катионов одновременно – кальция и железа; железа, меди и кобальта [120]. Капли водных дисперсий металлокомплексов пектина наносили на поверхность слюды. Авторами установлен средний размер частиц: 110 нм для комплексов пектата натрия, 45 нм для комплексов пектата натрия с кальцием и 55 нм – для комплексов с медью, 60 нм – с железом, 115 нм – с кобальтом, 105 нм – с цинком, 55 нм – для кальция и

железа, 65 нм – для полиметаллического комплекса с железом, медью и кобальтом одновременно.

#### 1.4.8 Исследование противомикробной активности

*Антибактериальная активность.* В работе [162] приведены экспериментальные данные об антимикробной эффективности пектиновых комплексов, содержащих ионы кобальта и никеля, в диапазоне концентраций 0,25-10 мас.%. Биологическая активность оценивалась по отношению как грамположительным, так и грамотрицательным штаммам бактерий, а также грибам.

Комплексы на основе пектина с ионами натрия и кобальта (PNaCo) проявили выраженное ингибирующее действие на всех исследуемые тест-культуры при концентрации от 2,5 до 10 мас.%. В то же время никельсодержащие комплексы (PNaNi) не проявили ингибирующего эффекта в отношении *Pseudomonas aeruginosa* 9027, однако оказались эффективны против других микроорганизмов при концентрации 5 и 10 мас.%. Было показано, что при минимальной концентрации (0,25%) ни один из исследованных металлополимерных комплексов (PNaCo и PNaNi) не демонстрирует биоцидной активности.

Исследование, приведенное в публикации [124], содержит данные по оценке антимикробных свойств пектиновых комплексов, содержащих катионы серебра и натрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данные соединения обладают выраженной противомикробной активностью по отношению к тестовым штаммам микроорганизмов (*E. coli*, *S. aureus*), превосходящую таковую для препарата сравнения – протаргол.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны растительные источники: листья полыни горькой, вишни обыкновенной, трава мяты перечной, чистотела большого, собранные на территории Грязинского района Липецкой области, плоды тыквы сорта «Мичуринская», любезно предоставленные сотрудниками научно-образовательного центра Тамбовского государственного технического университета; а также коммерческие пектины – яблочный (марки «С. Пудовь»), цитрусовый (марки «ЯркоПряно») и пектин тыквы, выделенный нами в лаборатории; сок яблочный концентрированный («Солвэкс», Россия), пюре яблочное (АО «ПРОГРЕСС», Россия), пюре морковное (АО «ПРОГРЕСС», Россия).

В работе использованы: дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72); этиловый спирт, 96% («Экос-1» Россия); аммоний щавелевокислый 1-водный («Реахим», Россия ч.д.а.); гидроксид натрия («Уралхиминвест» стандарт-титр, Россия); гидроксид натрия («Реахим», Россия ч.д.а.); железо сернокислое 7-водное («Реахим», Россия, ч.д.а.); медь сернокислая 5-водная («Реахим», Россия, ч.д.а.); цинк сернокислый 7-водный («Вектон», Россия, ч.д.а.); магний сернокислый 7-водный («Реактив», Россия, ч.д.а.); салициловая кислота 2% спиртовой раствор (ООО «Гиппократ», Россия); аскорбиновая кислота (ООО «Озон», Россия); перекись водорода 3% (ООО «ЮжФарм», Россия); вода артезианская (АО «ПРОГРЕСС», Россия); концентрированная соляная кислота HCl (х.ч); индикатор Хинтона, состоящий из бромтимолового синего 0,4% («Реахим», Россия ч.д.а), красного крезоло 0,4% («Реахим», Россия ч.д.а) и красного фенола 0,4% («Реахим», Россия ч.д.а) в соотношении 1:1:3; хлорное железо («Реахим», Россия, ч.д.а.); комплексон III («Реахим», Россия ч.д.а), эриохром чёрный Т («Реахим», Россия ч.д.а), глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ , ч.; натрий азотнокислый  $NaNO_3$ , ч.; калий фосфорнокислый однозамещенный  $KH_2PO_4$ , ч.; калий хлористый KCl, ч.; агар-агар.

## **2.2 Выделение и общая характеристика пектиновых полисахаридов**

### **2.2.1 Выделение пектинов из растительных источников**

Для оценки влияния природы экстрагента на выход пектинов исследовали образцы различных растительных материалов (листья полыни, вишни, травы мяты, чистотела). К каждой навеске сухого порошка одинаковой массы добавляли по 500 мл дистиллированной воды, или 30%-ного раствора лимонной кислоты, или 0,7%-ного раствора оксалата аммония. Экстрагирование проводили в термостате при 60°C в течение 4 часов с интенсивным перемешиванием каждые 30 минут.

После завершения экстракционного этапа полученную смесь подвергали фильтрации с использованием воронки Бюхнера, подключённой к водоструйному вакуумному насосу. В качестве фильтрующего элемента использовалась вязкая ткань, обеспечивающая надёжное удаление остатков растительных клеток из раствора. Последующее упаривание экстрактов осуществлялось на ротационном испарителе при температуре 60°C и понижении давления до 9 мм рт. ст., доводя объём до одной четверти исходного. Затем к концентрату добавляли 96%-й этанол в трёхкратном избытке, в результате чего происходило осаждение пектина. Осадок отделяли методом центрифугирования при 7000 об/мин в течение 10 минут. Полученный полисахарид высушивали при комнатной температуре в термостате до достижения постоянной массы [166].

### **2.2.2 Определение примесных биологически активных веществ**

**Сапонины.** Образец полисахарида или этанольный экстракт (объём пробы 1 мл) взбалтывали. После интенсивного перемешивания наблюдали образование или отсутствие пены. Наличие стойкой пены указывает на присутствие сапонинов в образце [167].

**Фенольные кислоты.** К образцу пектина или спиртового экстракта (2 мл) приливали водный раствор хлорного железа (2%, 2-3 капли). Для фенольных

кислот характерно образование фиолетового окрашивания в присутствии хлорного железа [168].

**Флавоноиды.** К пектину или этанольному экстракту (2 мл) приливали щелочь (10% NaOH, 1 мл), что может вызвать появления жёлтого окрашивания при наличии флавоноидов [169].

**Танины.** К анализируемому раствору (2 мл) приливали FeCl<sub>3</sub> (1%, 1 мл) [170]. Образование темно-зелёной окраски служит указанием примесного содержания танинов.

**Белки и нуклеиновые кислоты.** Наличие примесных белков и нуклеиновых кислот оценивали методом нисходящей хроматографии на бумаге FN-12 в системе н-бутанол:пиридин:вода (объемные соотношения 6:4:3) [171].

Гидролизат тыквенного пектина получали нагреванием навески полисахарида (7 мг) в водном растворе 1 н. трифторуксусной кислоты в течение 3 часов при 100°C с последующим упариванием на роторном испарителе. Визуализацию аминокислот, получающихся при гидролизе белков, осуществляли опрыскиванием хроматограммы раствором 0,5% нингидрина в ацетоне.

Присутствие рибозы может означать примесь нуклеиновых кислот, поэтому для визуализации рибозы использовали раствор кислого анилин-фталата.

Хроматографию на бумаге FN-12 осуществляли в системе н-бутанол:пиридин:вода (объемные соотношения 6:4:3).

### 2.2.3 Исследование пектинов методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Определение содержания металлов в образцах полисахаридов проводили с использованием атомно-эмиссионного анализа, основанного на получении и изучении спектральных линий.

Пробоподготовка заключалась в смешивании водного раствора пектина с угольным порошком и выпаривании раствора. После этого смесь (0,01 г) помещали в кратер угольного электрода, взвешивали и анализировали на эмиссионном спектрометре МФС-8.

## 2.2.4 Определение степени этерификации и свободных карбоксильных групп пектинов

Для определения степени этерификации и свободных карбоксильных групп полисахарида использовали метод кислотного-основного титрования, выполненного в два этапа [3]. На первом этапе 1 г растворяли в дистиллированной воде в конической колбе ёмкостью 100 мл при температуре 40°C.

С целью количественного определения содержания свободных карбоксильных групп в образце, в раствор добавляли 6 капель индикатора Хинтона, после чего осуществляли титрование 0,1 н раствором гидроксида натрия до появления устойчивого темно-розового окрашивания, сохраняющегося в течение как минимум одной минуты.

На следующем этапе в тот же раствор дополнительно прибавляли 50 мл NaOH той же концентрации, после чего герметично закрытую колбу выдерживали на протяжении трех часов для проведения процесса омыления этерифицированных карбоксильных групп. По завершении реакции в систему добавляли равный объём водного раствора концентрированной HCl, а затем повторно осуществляли титрование раствором щёлочи, что позволило определить суммарное содержание как свободных, так и этерифицированных карбоксильных групп.

Степень этерификации СЭ, %, пектина вычисляется по формуле 1:

$$СЭ = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $V_1$  – объём раствора гидроксида натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, используемого на первое титрование, мл;  $V_2$  – объём раствора гидроксида натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, используемого на второе титрование, мл.

Содержание свободных карбоксильных групп  $K_c$ , %, определяется по формуле 2:

$$K_c = \frac{V \cdot 0,45}{p} \quad (2)$$

где  $V$  – объём 0,1 Н раствора гидроксида натрия, используемого на первое титрование (формула 1), мл;  $p$  – навеска пектина, г.

### 2.2.5 Определение комплексообразующей способности пектинов с ионами свинца

Для определения комплексообразующей способности пектинов использовали метод комплексонометрического титрования.

Для этого навеску пектина массой 0,1 г растворяли в 40 мл дистиллированной воды и добавили 10 мл 0,035 н раствора гидроксиацетата свинца, тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 часа для установления равновесия между раствором и образовавшимся осадком.

После фильтрации содержимого колбы через бумажный фильтр и отбрасывании начальных фракций фильтрата, отобранную пробу объемом 20 мл переносили в колбу для титрования. К образцу последовательно прибавляли 20 мл 0,05 н раствора комплексона III, 1,5 мл аммиачного буферного раствора и небольшое количество индикатора – эриохрома черного Т. Титрование проводили раствором сульфата цинка с концентрацией 0,05 н до момента изменения окраски с синей на фиолетовую, указывающей на завершение реакции. В качестве контрольного эксперимента использовался раствор, не содержащий пектина, который подвергался идентичной аналитической процедуре [3].

Массу свинца  $m_{Pb^{2+}}$  мг, в рабочем  $m_{Pb^{2+}}$  мг и контрольном опытах  $m_{K Pb^{2+}}$  мг, определяли по формуле 3:

$$m_{Pb^{2+}} = (N_2 V_2 - N_1 V_1) \cdot 1295 \quad (3)$$

где  $N_1$ ,  $V_1$  – нормальность и объём, мл, стандартного раствора сульфата цинка, израсходованного на титрование избытка комплексона III;  $N_2$ ,  $V_2$  –

нормальность и объём, мл, стандартного раствора комплексона III, добавленного к аликвотной части свинецсодержащего раствора; 1295 – коэффициент, учитывающий молярную массу эквивалента Pb (II) и разведение.

Комплексообразующая способность КС, мг Pb<sup>2+</sup>/г, пектина определяется по формуле 4:

$$КС = \frac{(m_K Pb^{2+} - m_P Pb^{2+})}{a} \quad (4)$$

где  $m_K Pb^{2+}$  – масса свинца в контрольном опыте, мг;  $m_P Pb^{2+}$  – масса свинца в рабочем опыте, мг; а – навеска пектина, взятая для анализа, г.

## **2.3 Синтез и исследование физико-химических и биологических свойств нативных пектинов различной структуры и их металлокомплексов**

### **2.3.1 Изучение влияния температуры, продолжительности реакции, концентрации соли металлов на синтез металлокомплексов**

На первом этапе исследовано влияние температуры (25, 55°C) и продолжительности синтеза (30, 60 мин) на выход металлсодержащих композиционных материалов (металлокомплексов).

Для определения оптимального значения концентрации соли, при которой происходит образование водорастворимого комплекса с максимальным выходом, были выбраны концентрации 0,0025; 0,005; 0,075; 0,015 г-экв/л, выбор осуществлен с учетом ранее проведенных исследований Минзановой с соавторами [117].

В каждый образец, содержащий смесь комплексов с различной растворимостью, добавляли 96%-ный этанол для осаждения высокомолекулярных биополимеров. После отделения осадка методом декантации или центрифугирования супернатант упаривали до постоянной массы с помощью роторного испарителя. Выход растворимого продукта определяли гравиметрическим методом.

### 2.3.2 Получение пектиновых металлокомплексов с катионами меди, железа, цинка и магния

Процедура получения металлокомплексов на основе пектина проводилась в соответствии с ранее опубликованной методикой [117]. Навеску пектина массой 0,3 г растворяли в 16 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки. Растворение осуществлялось в течение двух часов при температуре 55°C, обеспечивая однородность реакционной среды и полноту растворения полисахарида. Далее добавляли водный раствор 0,1 н NaOH (10 мл) и перемешивали при тех же условиях. На завершающем этапе добавляли водные растворы 0,005 г-экв/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (по 10 мл) и оставляли перемешивать в течение 30 минут при температуре 55°C. Полученный продукт осаждали двукратным объёмом этанола, декантировали надосадочную жидкость и высушивали до постоянной массы.

### 2.3.3 Сравнительная характеристика физико-химических свойств нативных пектинов и комплексов на их основе

*Определение водоудерживающей способности и растворимости.* Центрифужную пробирку, содержащую 0,05 г пектина или металлокомплекса, взвешивали перед добавлением 5 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию перемешивали каждые 15 мин в течение 5 с во время их инкубации в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем ее центрифугировали в течение 20 минут при 5000 об/мин с использованием центрифуги. Надосадочную жидкость удаляли, пробирку наклоняли на фильтровальную бумагу и оставляли стекать 30 минут. Водоудерживающую способность оценивали по формуле 5 [172]:

$$\text{BC} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (5)$$

$m_2$  – масса пробирки с образцом после насыщения водой;  $m_1$  – масса пробирки с сухим образцом.

Осадок после центрифугирования сушили до постоянной массы и определяли растворимость по формуле 6 [173]:

$$P = (m_3 - m_1) \cdot 100\% \quad (6)$$

где  $m_3$  – масса осадка после сушки.

*Определение кинематической вязкости и молекулярной массы.*

Оценку вязкости проводили вискозиметрическим методом. Для этого использовали вискозиметр Оствальда с диаметром капилляра 0,56 мм. В вискозиметр помещали 16 мл 0,5%-ных водного раствора каждого пектина или его соответствующего комплекса и выдерживали в течении 30 минут при 20°C. Затем заполняли капилляр вискозиметра исследуемым раствором, доводя его уровень до максимальной метки на верхнем шарике с помощью резиновой груши. Время истечения жидкости регистрировали после отсоединения груши от системы и последующего истечения жидкости между верхней и нижней метками [3].

Кинематическую вязкость жидкости определяли по формуле 7:

$$\nu = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K \quad (7)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения в месте измерения, м/с<sup>2</sup>; 9,807 – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $T$  – время истечения жидкости, с;  $K$  – постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>-2</sup>.

Показатель отношения времени истечения исследуемого раствора и растворителя характеризует относительную вязкость  $\eta_{\text{отн}}$  раствора пектина при данной концентрации, формула 8:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_1}{t_0} \quad (8)$$

где  $t_1$  – время истечения объема исследуемого раствора, с;  $t_0$  – время истечения объема растворителя, с.

Удельную вязкость  $\eta_{\text{уд}}$  вычисляют из относительной вязкости по формуле 9:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 \quad (9)$$

Для растворов высокомолекулярных соединений из всех существующих уравнений зависимости средневесового молекулярного веса от внутренней характеристической вязкости подходит уравнение Марка-Куна-Хаувинка, формула 10:

$$[\eta] = kM^{\alpha} \quad (10)$$

где  $[\eta]$  – внутренняя или характеристическая вязкость;

$k, \alpha$  – константы, зависящие от структуры полимера и его взаимодействия с растворителем.

Для пектинов по Гликману и Орлову уравнение Марка-Куна-Хаувинка, формула 11:

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,22} \quad (11)$$

При концентрации, стремящейся к 1, используют приведённую вязкость  $[\eta]_{\text{привед}}$  ( $c = 0,5$ ), формула 12:

$$[\eta]_{\text{привед}} = \frac{[\eta]_{\text{уд}}}{c} \quad (12)$$

### 2.3.4 Определение степени включения катионов металлов в пектиновый комплекс методом ИК-спектроскопии

Для оценки степени включения катионов металлов в структуру биополимеров применяли инфракрасную спектроскопию, осуществляя сравнительный анализ ИК-спектров исходных полисахаридов (яблочного, цитрусового и тыквенного пектина), их соответствующих натриевых солей (пектатов натрия), а также полученных на их основе металлокомплексных соединений [174].

Для регистрации ИК-спектров методом формирования тонкой пленки, исследуемый образец в объеме 50 мкл наносили в виде равномерной капли на поверхность подложки из монокристаллического кремния. Сушка проводилась в контролируемом потоке подогретого воздуха при температуре 40-50°C до полного удаления растворителя. После высушивания пленки подложку помещали в кюветное отделение спектрометра, где осуществлялась запись спектра.

Для определения степени включения катионов находили соотношение интенсивностей полос пропускания карбоксильных групп в пектате натрия и комплексах каждого металла в области 1606-1649 см<sup>-1</sup> по формуле 13:

$$CB = \left(1 - \frac{B}{A}\right) \cdot 100\% \quad (13)$$

где В – интенсивность полосы пропускания карбоксианиона в металлокомплексе;

А – интенсивность полосы пропускания карбоксианиона в пектате натрия.

### 2.3.5 Определение антиоксидантной активности

Спектрофотометрическое определение антиоксидантной активности (АОА) проводили согласно методике «Активность по улавливанию гидроксильных

радикалов» [175]. К образцам водных растворов пектинов различных концентраций (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/мл) по 1 мл добавляли равные объемы водного раствора 6 ммоль/л FeSO<sub>4</sub>, 9 ммоль/л 2% раствора салициловой кислоты в этаноле и 8,8 ммоль/л 3%-водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Добавление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> вызывало развитие характерного сине-фиолетового окрашивания системы, свидетельствующего о протекании реакции. После тщательного перемешивания реакционную смесь инкубировали в термостате при температуре 37°C в течение 30 минут, а затем подвергали центрифугированию при 3000 об/мин на протяжении 20 минут и измеряли поглощение электромагнитного излучения раствора при 517 нм. В качестве холостого контроля использовали дистиллированную воду, а в качестве стандартного образца, характеризующегося максимальным значением антиоксидантной активности, использовали аскорбиновую кислоту.

Расчёт АОА пектинов проводили по формуле 14:

$$A = 1 - \left( \frac{A_x - A_{x0}}{A_0} \right) \cdot 100\% \quad (14)$$

где  $A_x$  – оптическая плотность раствора образца, нм;  $A_{x0}$  – оптическая плотность раствора образца без салициловой кислоты, нм;  $A_0$  – оптическая плотность фона без пектина, нм.

## **2.4 Оценка влияния пектинов на физико-химические показатели детского питания**

*Пробоподготовка исследуемых образцов детского питания.*

В соответствии с рецептурой АО «ПРОГРЕСС» были приготовлены образцы яблочного сока, яблочного и морковного пюре без добавления пектина и образцы с добавленной разрешенной массой пектинов.

Для приготовления сока без пектина, в соответствии с рецептурой, готовили смесь, содержащую 150 г концентрированного яблочного сока, 90 г яблочного

пюре и 760 г артезианской воды. Затем смесь указанных компонентов помещали в термомиксер, тщательно перемешивали до достижения температуры пастеризации (100°C).

*Приготовление образцов сока.*

Для приготовления образцов сока с пектином на первом этапе растворяли образцы пектина, выделенные из различных природных источников, в воде при температуре 80°C. Затем к полученным образцам гидрогеля (массой по 5, 7 и 10 г) добавляли смесь концентрированного яблочного сока или яблочное пюре, в соответствии с требованиями рецептуры. После чего смесь тщательно перемешивали в термомиксере и нагревали до достижения температуры 100°C.

Содержание компонентов в образцах приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Компоненты исследуемых образцов яблочного сока

Природа пектина	Содержание пектина, г/л	Концентр. яблочный сок, г	Концентр. яблочное пюре, г	Вода, г
Цитрусовый	5	150	70	775
	7	150	70	773
	10	150	70	770
Яблочный	5	150	70	775
	7	150	70	773
	10	150	70	770
Тыквенный	5	150	70	775
	7	150	70	773
	10	150	70	770
Без пектина	0	150	90	760

*Приготовление образцов пюре.*

При приготовлении яблочного и морковного пюре с пектином каждый образец пюре предварительно нагревали до 80°C. Затем в каждую пробу добавляли

по 5, 7 и 10 г пектина, и смесь нагревали до температуры пастеризации 100°C. Содержание компонентов в образцах приведены в таблицах 6, 7.

Таблица 6 – Компоненты исследуемых образцов яблочного пюре

Природа пектина	Содержание пектина, г/л	Пюре, г
Цитрусовый	5	995
	7	993
	10	990
Яблочный	5	995
	7	993
	10	990
Тыквенный	5	995
	7	993
	10	990
Без пектина	0	1000

Таблица 7 – Компоненты исследуемых образцов морковного пюре

Природа пектина	Содержание пектина, г/л	Пюре, г
Цитрусовый	5	995
	7	993
	10	990
Яблочный	5	995
	7	993
	10	990
Тыквенный	5	995
	7	993
	10	990
Без пектина	0	1000

*Определение растворимых сухих веществ.*

Массовую долю растворимых сухих веществ в яблочном соке определяют в соответствии с требованиями ГОСТ 34128-2017 с помощью рефрактометра [176]. Прежде всего, необходимо произвести калибровку прибора, для этого на рабочую призму наносят несколько капель дистиллированной воды и ожидают, пока на экране рефрактометра установится значение ноль. Затем на эту же призму поочередно наносят 4-5 капель сока без пектина или с добавлением пектина (5, 7, 10 г/л) и фиксируют полученные значения показателя преломления.

Нахождение массовой доли растворимых сухих веществ яблочного и морковного пюре проводят следующим образом. Пюре центрифугируют при скорости 3000 об/мин в течение 10 минут. После чего 4-5 капель полученного супернатанта помещают на призму рефрактометра и фиксируют полученные значения показателя преломления.

*Определение массовой доли титруемых кислот.*

Для определения массовой доли титруемых кислот к навеске пробы исследуемого продукта добавляют дистиллированную воду, доводя общий объем до 100 мл, перемешивают на магнитной мешалке и титруют с использованием ручного титратора до pH = 8,1. Объем титранта 0,1 н водного раствора гидроксида натрия ( $V_T$ ), который пошел на нейтрализацию титруемых кислот, используется для расчета массовой доли. По полученным данным рассчитывают массовую долю титруемых кислот в пересчете на яблочную кислоту по формуле 15 [177].

$$w = 0,1 \cdot \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_{Э} \cdot K_T}{m} \quad (15)$$

где 0,1 – коэффициент пересчета в проценты;

$C_T$  – молярная концентрация раствора титранта, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_T$  – объем раствора титранта, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;

$M_{Э}$  – молярная масса эквивалента яблочной кислоты, г/моль;

$K_T = 1,009$  – коэффициент поправки титранта;

$m$  – масса пробы, г.

*Определение активной кислотности.*

Измерение активной кислотности детского питания (концентрации свободных катионов водорода, присутствующих в растворе) осуществляют методом рН-метрии с использованием комбинированного электрода [178]. После погружения электрода в анализируемый образец сока или пюре необходимо выдержать 1-2 минуты до установления стабильных показаний прибора. Величины активной кислотности сока и пюре позволяют контролировать процессы производства детского питания и обеспечивать их соответствие требуемым стандартам качества.

*Определение содержания мякоти.*

В стакан налили сок и тщательно перемешали. Затем отобрали по 10 г образца, поместили их в центрифужные пробирки и перенесли на водяную баню. Нагревали пробирки до достижения температуры сока 60°C и затем центрифугировали для отделения мякоти от жидкости при скорости вращения 8000 об/мин в течение 15 минут. Надосадочную жидкость аккуратно сливали и помещали пробирки на фильтровальную бумагу вверх дном, чтобы дать стечь оставшейся жидкости. После этого пробирки с осадком взвешивали [179].

По полученным данным высчитывается массовая доля мякоти в яблочном соке по формуле 16:

$$w = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (16)$$

где  $m_1$  – масса осадка в пробирках, г;

$m$  – масса продукта в пробирках, г.

Определение массовой доли мякоти в образцах яблочного и морковного пюре проводили в соответствии с вышеописанной методикой.

### *Определение вязкости.*

Для определения вязкости сока и пюре используется ротационный вискозиметр. Сначала выбирается подходящий шпиндель для проведения измерений (для исследования образцов сока используется толстый шпиндель, а для исследования пюре – тонкий). Затем в измерительную ячейку вискозиметра помещают 20 мл исследуемого образца. Ячейка устанавливается в вискозиметр таким образом, чтобы шпиндель не касался ее стенок и был погружен в образец. Далее устанавливается скорость вращения шпинделя на уровне 150 об/минуту. После завершения измерений на экране вискозиметра появятся значения вязкости.

## **2.5 Влияние тыквенного пектина на микробиологические показатели детского питания**

Для оценки антимикробного действия пектинов в образцы готовых пастеризованных продуктов (сок, пюре) был добавлен тыквенный пектин (5-10 г/л). Образцы оставались в одинаковых условиях без герметичной упаковки, прикрытые фольгой, при комнатной температуре до появления плесени (на что потребовалось две недели). Эффективность ингибитора оценивали по диаметру развития патогенной микрофлоры (чем меньше ореол, тем выше антимикробная активность).

## **2.6 Микробиологическая оценка противогрибковой активности пектинов и их медных комплексов**

Противогрибковую активность пектинов, выделенных из яблок и тыквы, а также их комплексов с ионами меди, оценивали с использованием грибковой культуры *Penicillium sp.* Исследования проводились в биологической лаборатории отдела микологии и токсикологии ОГБУ «Липецкая областная ветеринарная лаборатория» (г. Липецк) в соответствии с требованиями ГОСТ [180].

В качестве ингибиторов применяли 3%-ные водные растворы исходных полисахаридов и образованных ими комплексов с медью. Объем раствора, наносимого на поверхность грибковой культуры в чашках Петри, варьировали в пределах 10÷50 мкл. Оценку ингибирующего действия проводили ежедневно на протяжении недели.

## 2.7 Оценка общей токсичности медных комплексов

Анализ общей токсичности металлокомплексов определяли методом биотестирования на простейших: стилонихии (*Stylonychia*), инфузории-туфельки (*Paramecium caudatum*), тетрахимена пириформис (*Tetrahymena pyriformis*) в лаборатории отдела токсикологии ОГБУ «Липецкая облветлаборатория» согласно ГОСТ 31674-2012 «Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения токсичности» [181]. Степень токсичности водных растворов медных комплексов яблочного и тыквенного пектинов одинаковой концентрации (2%) устанавливали по выживаемости простейших через 2 часа при 24°C.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Выделение и характеристика пектинов из растительных объектов

В качестве объектов исследования выбраны пектины, различающиеся химической структурой повторяющегося звена. Так, цитрусовый пектин, по мнению большинства авторов, содержит преимущественно гомополимер, состоящий из остатков  $\alpha$ -(1,4)-D-галактуроновой кислоты [29-31]. В составе яблочного пектина наряду с гомополисахаридом присутствует гетерополисахарид, в состав повторяющегося звена которого входят остатки нейтрального моносахарида L-рамнозы, причем в ряде работ отмечается о его преобладании по сравнению с гомогалактуронаном [26-28]. Тыквенный пектин характеризуется сложной структурой, содержащий наряду с полигалактуронаном разветвленный гликан, гетерополисахаридные блоки которого имеют боковые цепочки, состоящие из нейтральных олигомеров галактана и/или арабинофуранозы [32-35].

Яблочный (марки «С. Пудовъ») и цитрусовый (марки «ЯркоПряно») пектины приобретены через розничную торговлю и интернет-магазин, соответственно. Ввиду отсутствия в торговой сети тыквенного пектина без примесей биологически активных веществ (витаминов, каротиноидов) нами выделен пектин из тыквы сорта «Мичуринская».

Для выделения тыквенного пектина нами предварительно проведены исследования по оценке влияния природы экстрагента на нескольких разнохарактерных растительных объектах (мята, чистотел, полынь, вишня).

В настоящее время наиболее широко распространенными и не утратившими своей значимости являются методы химической экстракции с использованием горячей воды, органических (азотной, соляной, серной, фосфорной) или неорганических кислот (лимонной, уксусной, яблочной, винной), а также солевых растворов. Экстракция органическими кислотами предпочтительнее по сравнению с минеральными, так как позволяет сохранить высокую молекулярную массу, степень этерификации, кажущуюся вязкость, а также получить продукт с большим

выходом. Выделение пектинов с помощью горячей воды приводит к термической деградации полисахаридной цепи в результате отщепления боковых цепей. Поэтому предпочтительны более щадящие условия экстракции, одним из таких подходов является применение различных солевых растворов (оксалата аммония, цитрата натрия, гидрофосфата натрия), позволяющих сохранить исходную структуру биополимера [37].

Для выбора оптимального экстрагента нами в работе предварительно исследовано влияние различных веществ: вода, водные растворы 30% лимонной кислоты и 0,7% оксалата аммония на выход пектинов из растений – мяты, чистотела, полыни, листьев вишни, таблица 8.

Наиболее часто экстракцию осуществляют 0,5-1% водным раствором оксалата аммония [182-184].

Таблица 8 – Выход полисахаридов

Сырье	Экстрагент	Выход, %
Вишня	вода	15,9
	лимонная кислота	16,0
	оксалат аммония	12,5
Полынь	вода	18,1
	лимонная кислота	18,5
	оксалат аммония	18,0
Чистотел	вода	16,1
	лимонная кислота	16,8
	оксалат аммония	15,1
Мята	вода	12,1
	лимонная кислота	13,1
	оксалат аммония	10,2

Наибольший выход пектинов достигается при использовании водного раствора лимонной кислоты. Однако, поскольку более предпочтительным для сохранения нативной структуры полисахарида является использование оксалата аммония, нами для выделения тыквенного пектина использовался этот солевой экстрагент.

Пектины, выделенные из вышеперечисленных растений, и их этанольные экстракты исследовали на наличие примесных низкомолекулярных биорегуляторов (сапонинов, танинов, фенольных кислот, флавоноидов). Присутствие всех низкомолекулярных биорегуляторов в этанольных экстрактах (кроме сапонинов и танинов) указывает, что они входят в состав растения каждого вида. Однако, их отсутствие в полисахаридных фракциях свидетельствует об удовлетворительной очистке целевого продукта, поэтому использование данной схемы извлечения позволяет аналогичным образом получать пектины из других сырьевых источников. Схема выделения пектина представлена на рисунке 9.

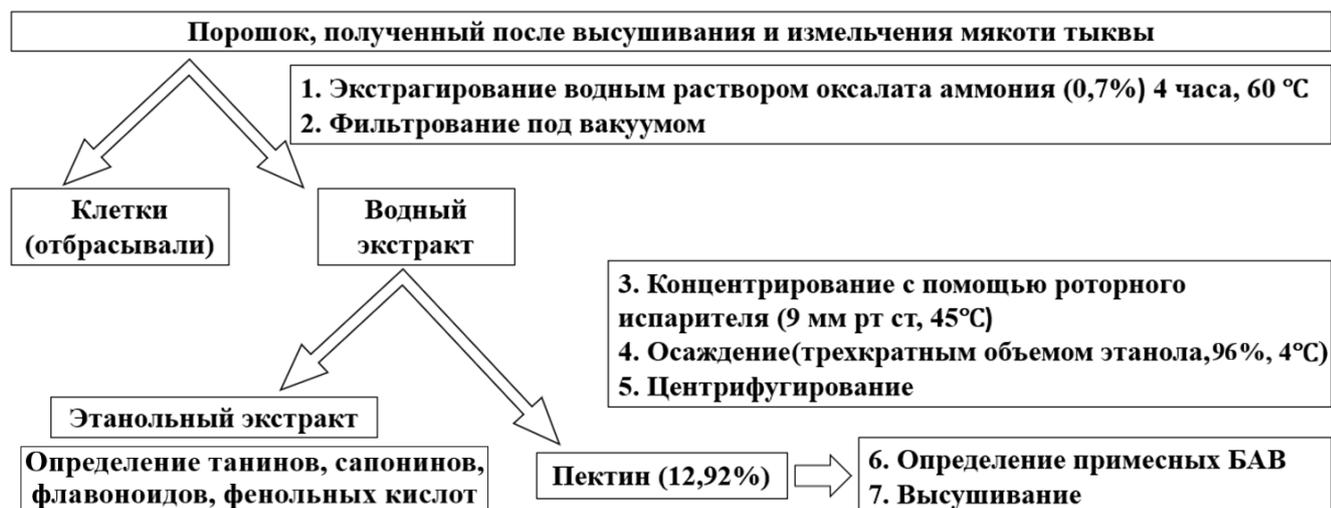


Рисунок 9 – Схема выделения пектина из мякоти тыквы

Для извлечения тыквенного пектина нами использован в качестве экстрагента 0,7%-ный водный оксалат аммония, который добавляли к измельченному порошку мякоти тыквы и нагревали при 60°С 4 часа. Выход пектина составил 13%. Содержание примесных БАВ приведено в таблице 9.

Таблица 9 – Содержание примесных БАВ в этанольном экстракте и полисахаридной фракции тыквенного пектина

Пектин / Этанол. экстракт	Сапонины	Фенол. кислоты	Флавоноиды	Танины	Белки	Нукл. кислоты
Тыкв.	– / –	– / +	± / +	– / –	– / ±	– / ±

Наличие сапонинов, фенольных кислот, флавоноидов, танинов определяли с использованием специфических качественных реакций, соответственно. Для определения высокомолекулярных биополимеров: примесных белков и нуклеиновых кислот в составе выделенного пектина образцы полисахарида гидролизовали водным раствором трифторуксусной кислоты и полученные гидролизаты исследовали методом нисходящей хроматографии на бумаге, рисунок 10.

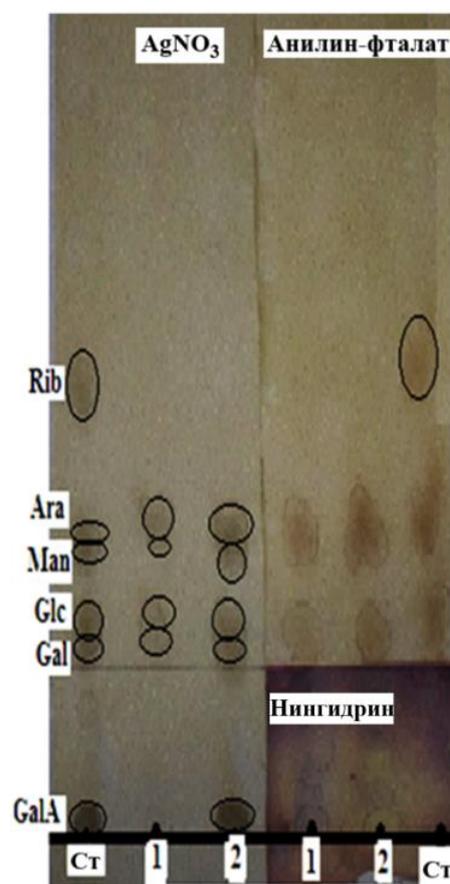


Рисунок 10 – Хроматограмма этанольного экстракта (№1) и тыквенного пектина (№2)

При обработке хроматограммы раствором азотнокислого серебра в образце пектина из тыквы (№2) были обнаружены моносахариды, совпадающие по хроматографической подвижности с другими моносахаридами, входящими в состав стандартной смеси (D-рибоза, D-арабиноза, D-манноза, D-галактоза, D-глюкоза, D-галактуроновая кислота). Отсутствие рибозы при визуализации азотнокислым серебром и кислым анилин-фталатом свидетельствует об отсутствии или незначительном содержании примесных нуклеиновых кислот по сравнению с

пектином. Следы пятен при обработке нингидрином (нижняя часть второй половины хроматограммы) указывают на незначительное содержание примесных белков по сравнению с пектином.

При исследовании полисахаридов методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что содержание неметаллов (кремний, фосфор, бор) не превышает 14%. Отмечено высокое содержание (70-80%) марганца, кальция, алюминия, натрия. Токсичные металлы (свинец, олово) практически отсутствуют во всех образцах, значение которых не превышает 0,7%.

### **3.2 Определение степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп**

Сведения о содержании эфирных функциональных групп в различных образцах пектина отличаются значительной вариативностью. Согласно литературным данным, степень этерификации, а также количество свободных карбоксильных групп в яблочном, цитрусовом и тыквенном пектинах приводятся с существенными расхождениями [30-35, 127]. В связи с этим в рамках настоящего исследования было выполнено титриметрическое определение содержания как свободных карбоксильных групп, так и O-метильных групп в каждом образце.

Результаты определения степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Степень этерификации и содержание свободных карбоксильных групп пектинов

Пектин	$V_{1cp}$ , мл	$V_{2cp}$ , мл	СЭ, %	Содержание свободных карбоксильных групп, $K_c$ , %
Яблочный	$5,8 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,1$	$65,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$
Цитрусовый	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$	$50,0 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$
Тыквенный	$14,4 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,2$	$36,3 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,4$

Как следует из приведенных данных, тыквенный пектин обладает самой низкой степенью этерификации (36,3%) и содержит наибольшее количество свободных карбоксильных групп (6,5%), что делает его наиболее перспективным в качестве матрикса для включения различных катионов металлов.

### 3.3 Определение комплексообразующей способности с ионами свинца

Одной из ключевых характеристик пектиновых соединений является их выраженная способность к комплексообразованию, обусловленная формированием устойчивых координационных связей между функциональными группами макромолекулы пектина и ионами тяжёлых либо радионуклидных металлов [54].

В связи с тем, что карбоксильные группы участвуют в связывании вышеперечисленных вредных веществ, низкоэтерифицированные пектины характеризуются более высокой активностью по сравнению с высокоэтерифицированными [50].

Свинец представляет собой один из наиболее распространенных и опасных токсичных веществ, негативно воздействующих на человеческий организм. Он способен вызывать повреждения в кроветворной, нервной, пищеварительной, репродуктивной системах и многих других. Этот вредоносный эффект связан с его

способностью вызывать окислительный стресс, образовывать комплексы с лигандами, содержащими сульфгидрильные и карбоксильные группы, а также снижать активность разных ферментов. Исследования показали, что наиболее эффективными сорбентами, способными связывать ионы свинца, являются пектины [164, 185-188].

Для оценки комплексообразующей способности (КС) использовали метод комплексонометрического титрования, включающего использование в качестве титранта водного раствора сульфата цинка, раствора комплексона III, аммиачно-буферного раствора и индикатора – эриохрома чёрного Т, который меняет свой цвет с синего на фиолетовый.

Результаты определения комплексообразующей способности пектинов представлены в таблице 11:

Таблица 11 – Результаты определения комплексообразующей способности

Пектин	КС, мг Pb <sup>2+</sup> /г
Яблочный	95±1
Цитрусовый	127±2
Тыквенный	378±1

Установлено, что тыквенный пектин обладает наибольшей КС по сравнению с яблочным и цитрусовым пектинами. Полученные результаты коррелируют с данными по определению степени этерификации каждого пектина. Так, степень этерификации яблочного пектина составляет 65,5%, цитрусового 50,0%, тыквенного пектина 36,3%. Полученные результаты подтверждают зависимость комплексообразующей способности от наличия пространственно доступных свободных карбоксильных групп.

### 3.4 Синтез пектиновых металлокомплексов

Способность пектинов к образованию хелатов и устойчивость получающихся комплексов обусловлена количеством и доступностью незамещенных карбоксильных групп, входящих в состав полигалактуронана [51].

Существуют различные методики синтеза металлокомплексов на основе пектиновых полисахаридов [117-128]. В частности, согласно данным, приведённым в работе [117], при сниженной степени этерификации наблюдается пространственное сближение свободных карбоксильных (-COOH) групп, что приводит к увеличению линейной плотности отрицательного заряда вдоль цепи макромолекулы. Это, в свою очередь, усиливает электростатическое притяжение между пектиновыми молекулами и катионами металлов, способствуя формированию более прочных координационных связей. Присутствие эфирных групп в пектиновой структуре препятствует конформационному сближению карбоксильных групп, что снижает эффективность включения катионов металлов. В связи с этим для повышения степени комплексообразования был применён двухэтапный подход к синтезу металлосодержащих композиционных материалов. Первая стадия включала проведение щелочного гидролиза полисахаридной цепи, направленного на удаление O-метильных групп галактуроновой кислоты. На следующем этапе осуществлялось формирование натриевой соли пектина – пектата натрия, служащей основой для дальнейшего введения целевых ионов металлов.

На первом этапе исследовано влияние температуры (25, 55°C) и продолжительности синтеза (30, 60 мин) на выход металлокомплексов. Результаты оценки на выход металлокомплексов представлены в таблице 12:

Таблица 12 – Результаты исследования влияния условий синтеза на выход металлокомплексов

Условия синтеза	Выход пектиновых металлокомплексов, %			
	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Температура 55°C	52	35	50	31
Время 60 мин				
Температура 55°C	14	13	14	15
Время 30 мин				
Температура 25°C	37	25	34	24
Время 60 мин				
Температура 25°C	12	11	11	12
Время 30 мин				

Установлено, что повышение температуры на 30°C приводит к увеличению выхода каждого комплексов на 2-3% (при 30 мин) и на 9-16% (при 60 мин).

Увеличение продолжительности взаимодействия с раствором соответствующей соли на 30 мин способствует увеличению выхода каждого металлокомплекса на 12-25% (при 25°C) и на 19-39% (при 55°C).

Однако, длительное воздействие повышенной температуры (55°C, 60 мин) может привести к частичному гидролизу полисахаридной цепи. Поэтому в дальнейшем использовали более мягкие условия синтеза модифицированных пектинов (55°C, 30 мин) для сохранения нативной структуры полисахарида.

С целью установления оптимальной концентрации солей металлов, необходимых для формирования водорастворимых пектиновых комплексов с повышенной биологической активностью по сравнению с исходными образцами, была проведена серия экспериментов с варьированием содержания соли в диапазоне 0,0025-0,015 г-экв/л. К каждому раствору пектинового комплекса добавляли этанол для осаждения высокомолекулярных биополимеров. После отделения осадка методом декантации или центрифугирования супернатант

упаривали до постоянной массы с помощью роторного испарителя. Выход растворимого продукта определяли гравиметрическим методом.

График зависимости выхода водорастворимых металлокомплексов от концентрации представлен на рисунке 11.

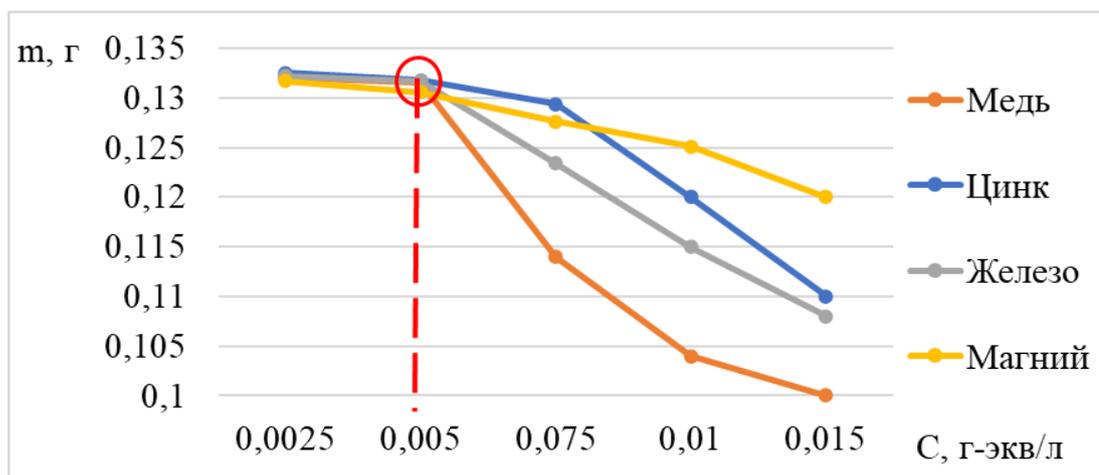


Рисунок 11 – Зависимость выхода водорастворимых металлокомплексов от концентрации сульфатов металлов

Экспериментальные данные показали, что при увеличении концентрации солей металлов свыше 0,005 г-экв/л наблюдается снижение выхода водорастворимого комплекса. Установлено, что наибольшее количество растворимого продукта формируется при использовании 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 может рассматриваться как оптимальное значение для получения комплексов с максимальной степенью растворимости.

Процедура синтеза пектиновых металлокомплексов реализуется в два последовательных этапа. На первой стадии осуществляется формирование натриевой соли пектина – пектата натрия, служащей промежуточным соединением. На втором этапе реализуется ионный обмен, при котором катионы натрия замещаются на ионы целевых металлов, в результате чего образуются металлокомплексы.

Необходимость осуществления первого этапа способствует повышению выхода металлокомплекса [117]. Обработка этерифицированных пектинов гидроксидом натрия способствует гидролизу и удалению O-метильных групп, тем самым высвобождая количество свободных карбоксилов для замещения атомов водорода на ионы натрия. Наиболее эффективно этот процесс протекает в щелочной среде при  $\text{pH} = 9$ , что способствует более полному замещению протонов карбоксильных групп, рисунок 12.

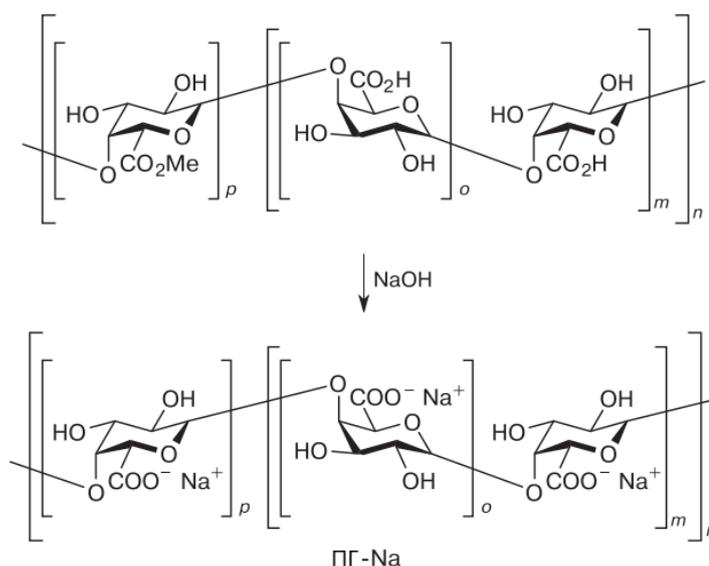


Рисунок 12 – Получение пектата натрия

Вторым этапом получения пектиновых комплексов является обработка пектата натрия растворами соответствующих солей при температуре  $55^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут [117]. При этом отмечено неполное замещение катионов натрия на соответствующие двухвалентные металлы. В результате синтеза образуется комплекс состава  $\text{ПГNaMe}$  (Me – медь, железо, цинк, магний), рисунок 13.

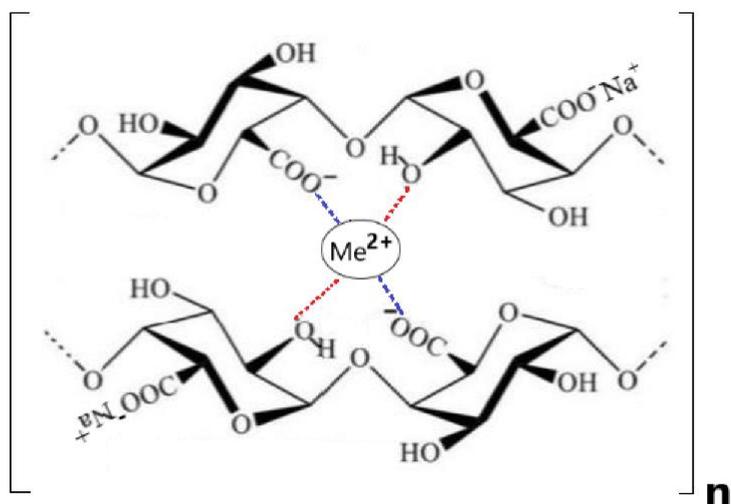


Рисунок 13 – Схема образования пектинового металлокомплекса

Выход металлокомплексов на основе природных пектинов составил от 14 до 54%, при этом максимальный выход комплексов отмечен для тыквенного пектина (от 44,7% до 54,6%), а минимальный результат для комплексов яблочного пектина (от 10,6% до 15,0%), таблица 13.

Таблица 13 – Выход пектиновых металлокомплексов

Образец	m комплекса (ябл.), г	Выход, %	m комплекса (цитр.), г	Выход, %	m комплекса (тыкв.), г	Выход, %
ПГNaZn	0,043	14,3	0,089	30,0	0,134	44,7
ПГNaMg	0,032	10,6	0,124	41,3	0,137	45,5
ПГNaFe	0,041	13,7	0,088	29,3	0,142	47,5
ПГNaCu	0,045	15,0	0,074	24,6	0,164	54,6

Наибольший выход у комплексов тыквенного пектина может быть связан с сложной разветвлённой структурой, высоким содержанием не только свободных карбоксильных, но и гидроксильных групп, способных связываться с катионами металлов и максимальной степенью включения катионов в структуру макромолекулы. Минимальным выходом характеризуются комплексы на основе

яблочного пектина, который содержит меньше кислых моносахаридов (галактуроновой кислоты) со свободными карбоксильными группами, поскольку в повторяющемся звено этого пектина входят остатки моносахарида L-рамнозы. Присутствие нейтрального сахара L-рамнозы стабилизирует спиралевидную вторичную структуру макромолекулы, экранируя часть карбоксильных групп, которые могли бы связаться с катионами металлов.

### **3.5 Оценка степени включения катионов металлов методом ИК-спектроскопии**

Одним из методов определения степени включения катионов в состав полисахаридного матрикса может являться ИК-спектроскопия [173].

Для оценки степени включения катионов металлов в структуру биополимеров проводили сравнение инфракрасных спектров пектинов, пектатов натрия с соответствующими металлокомплексами, рисунки 14-16.

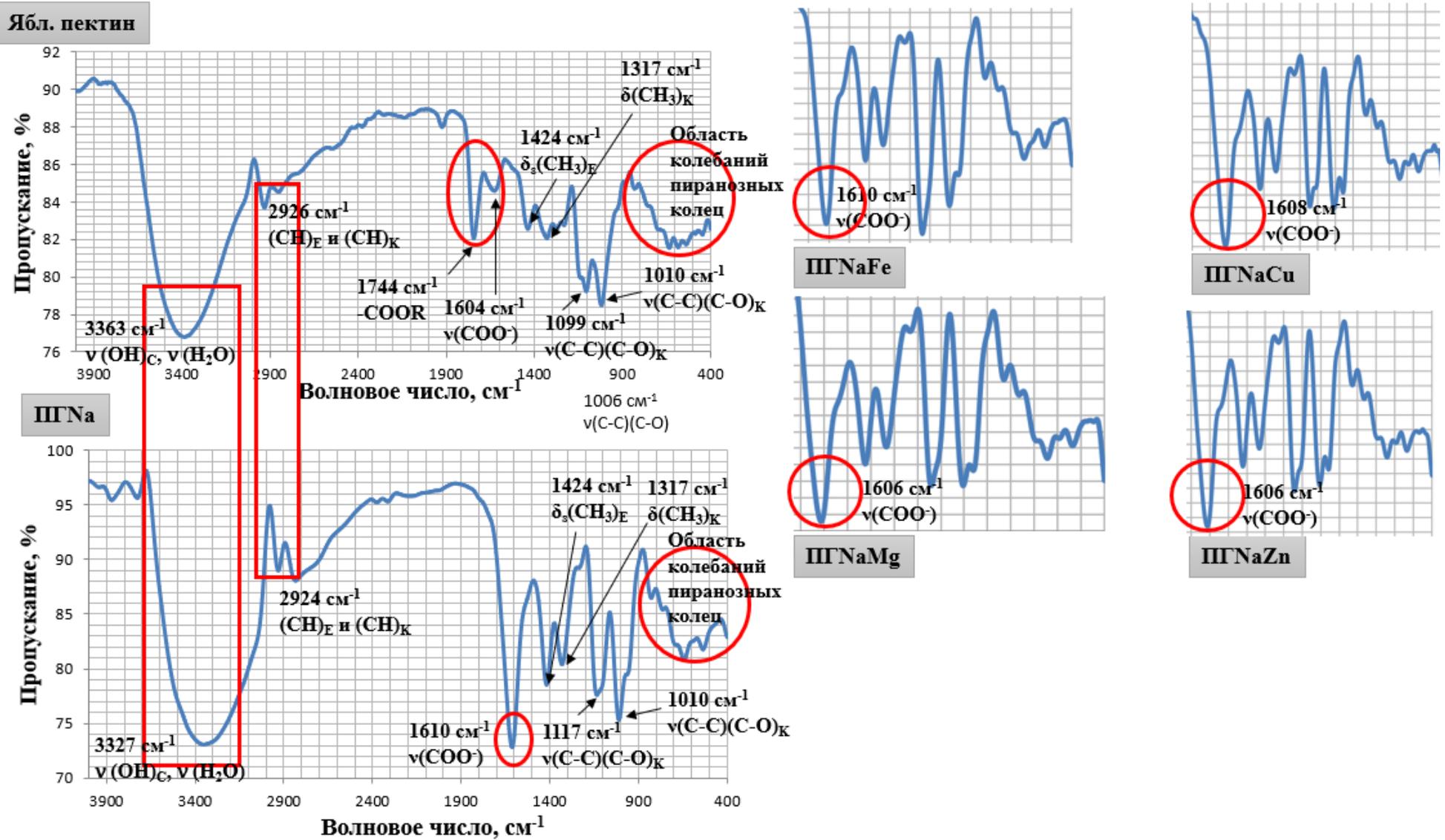


Рисунок 14 – Сравнительный анализ ИК-спектров яблочного пектина, пектата натрия и металлокомплексов

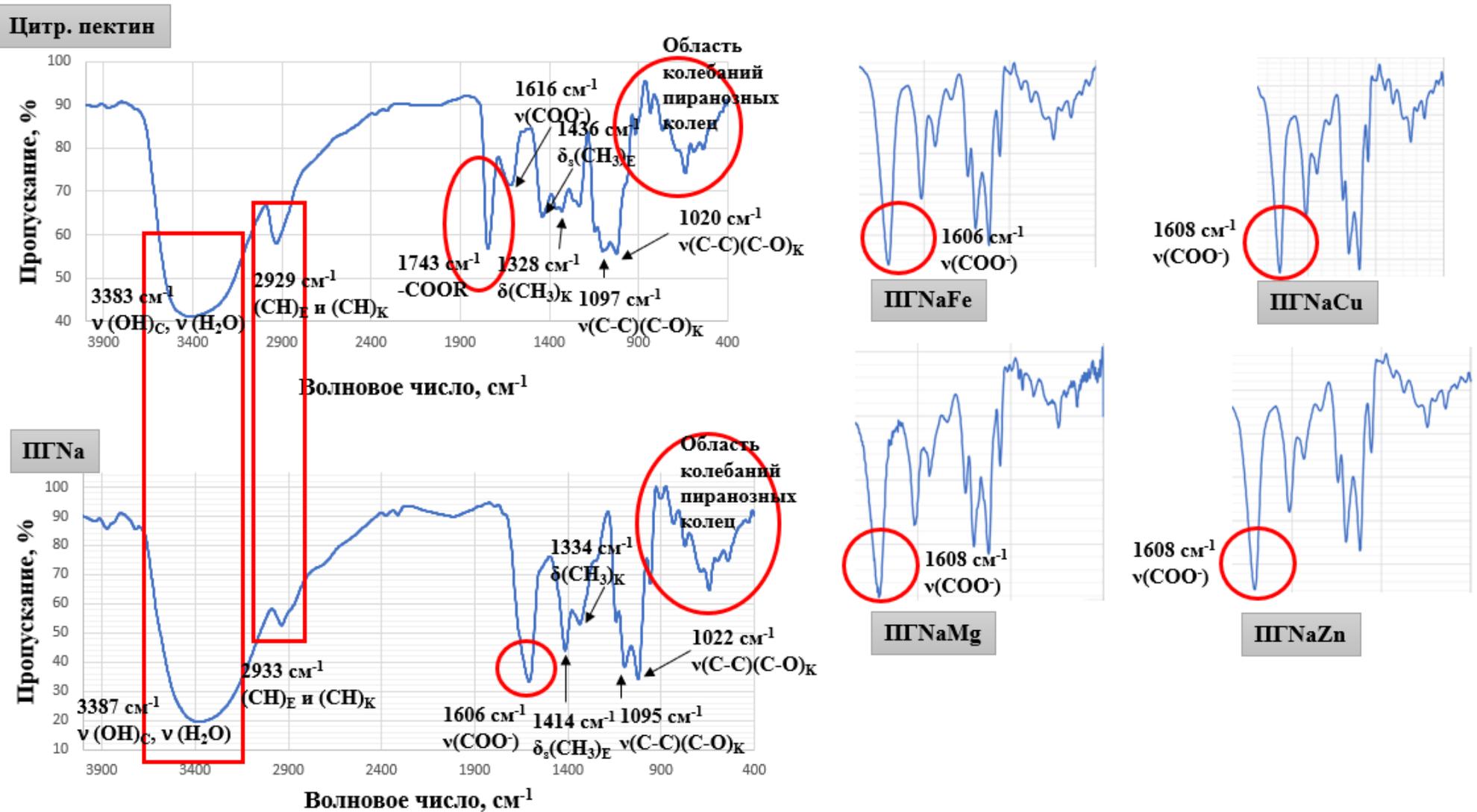


Рисунок 15 – Сравнительный анализ ИК-спектров цитрусового пектина, пектата натрия и металлокомплексов

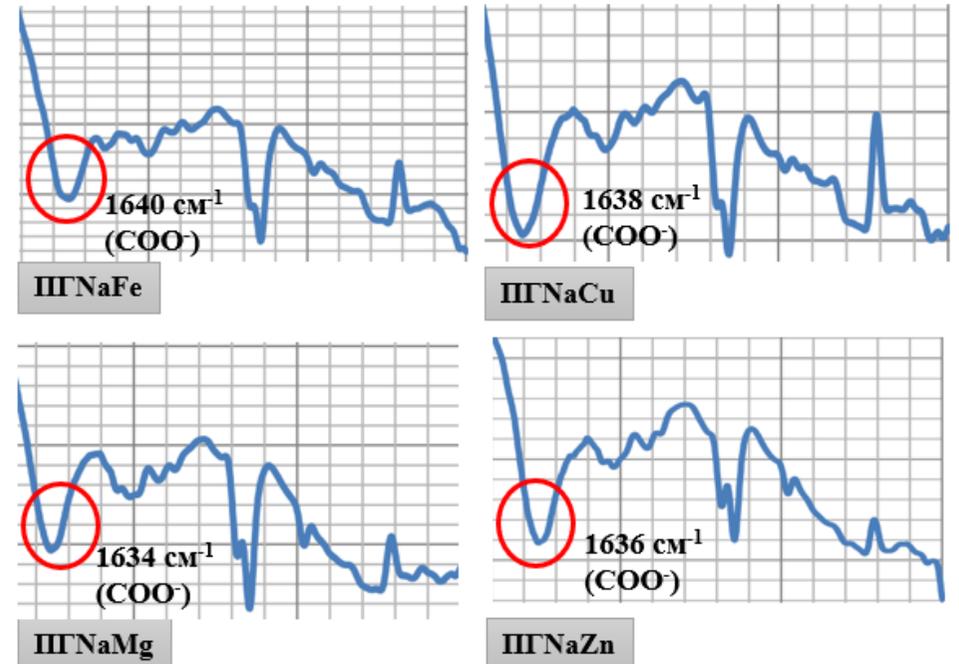
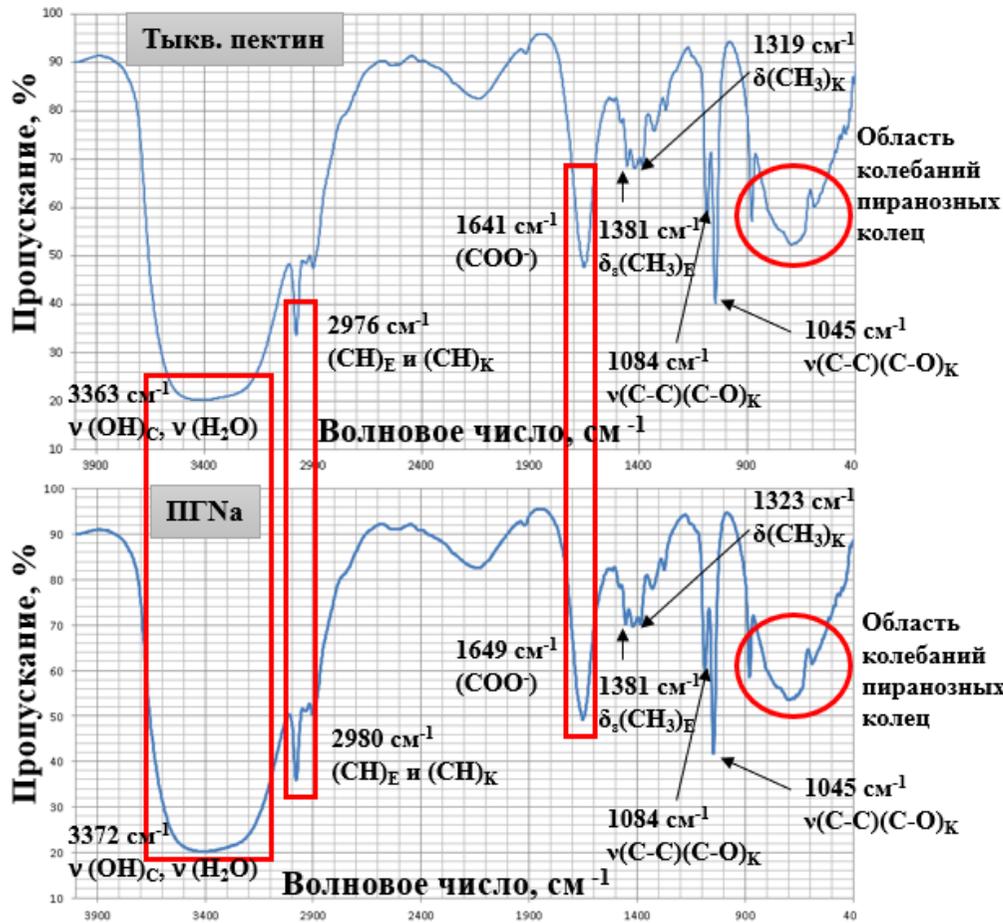


Рисунок 16 – Сравнительный анализ ИК-спектров тыквенного пектина, пектата натрия и металлокомплексов

Во всех ИК-спектрах исходных пектиновых образцов регистрируются полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп, типичных для структур пектинов:  $\nu(\text{OH})_C$  (3363-3383  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CH})_E$  и  $\nu(\text{CH})_K$  (2926-2976  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C=O})_E$  и  $\nu(\text{C=O})_A$  (1743-1744  $\text{cm}^{-1}$ ). Дополнительно присутствуют сигналы, характерные для пиранозного цикла, в низкочастотной области (500-900  $\text{cm}^{-1}$ ).

В спектрах натриевых солей пектинов (пектатов натрия) наблюдается исчезновение полосы в интервале 1641-1744  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на замещение протонов водорода и сложноэфирных групп на ионы натрия.

Установлено, что интенсивность полосы  $\delta_s(\text{CH}_3)_E$ , относящейся к рамнозе (1381-1424  $\text{cm}^{-1}$ ), у пектинов различается и коррелирует с их структурой: минимальная интенсивность у тыквенного пектина, а максимальная у яблочного.

Увеличение интенсивности полосы пропускания карбоксианиона в области 1604-1616  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует об образовании солевой формы пектина – полигалактуроната натрия (ПГNa). Уменьшение интенсивности сигнала при 1606-1649  $\text{cm}^{-1}$  (сигнал карбоксильных групп) указывает на замещение ионов натрия катионами двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ ), с получением металлокомплексов – ПГNaCu, ПГNaFe, ПГNaZn, ПГNaMg.

Результаты расчета степени включения катионов двухвалентных металлов в состав пектинов приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Степень включения катионов (медь, железо, цинк или магний) в пектиновый матрикс различного химического строения

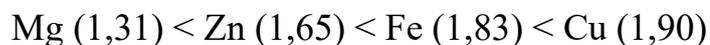
Пектин	Комплекс	СВ, мг/г	СВ, %	Химическая структура пектина
Тыквенный	ПГNaCu	516	81	
	ПГNaFe	509	79	
	ПГNaZn	498	78	
	ПГNaMg	475	76	

## Окончание таблицы 14

Яблочный	ПГNaCu	172	25	$[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-Gal}_p\text{A-(1}\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-L-Rha}_p\text{-(1}\rightarrow)]_n$
	ПГNaFe	168	24	
	ПГNaZn	161	21	
	ПГNaMg	124	18	
Цитрусовый	ПГNaCu	224	63	$[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-Gal}_p\text{A-(1}\rightarrow)]_n$
	ПГNaFe	218	57	
	ПГNaZn	210	54	
	ПГNaMg	203	48	

Максимальная степень включения всех катионов отмечена для тыквенного пектина, которой характеризуется наиболее сложной разветвленной структурой и наименьшей степенью этерификации (36,3%). Минимальной степенью замещения обладают металлокомплексы на основе яблочного пектина, представляющего собой полисахарид с чередующимися остатками рамнозы и галактуроновой кислоты, связанных между собой 1,2 и 1,4  $\alpha$ -гликозидными связями. Степень этерификации этого полисахарида составляет 65,5%.

Наряду с химическим строением пектина, важную роль в образовании комплексов играет природа металла. Степень включения катионов в полисахаридную матрицу прямо пропорциональна электроотрицательности металлов, и может быть представлена следующим рядом:



Известно, что более электроотрицательный металл легче притягивает к себе электроны, что приводит к более прочному связыванию [189].

### **3.6 Изучение физико-химических свойств исходных и модифицированных пектинов**

#### **3.6.1 Кинематическая вязкость и молекулярная масса**

Вязкость представляет собой фундаментальное физическое свойство жидкости, характеризующее ее сопротивление внешним механическим воздействиям. По своей сути, вязкость определяется как мера внутреннего трения, возникающего между слоями жидкости при их относительном смещении. Для количественной оценки этого параметра используются два ключевых показателя: динамическая (абсолютная) и кинематическая вязкость. Динамическая вязкость отражает величину силы, необходимой для перемещения слоя жидкости с заданной скоростью относительно другого слоя при фиксированной площади взаимодействия и постоянном расстоянии между слоями. На практике чаще применяют кинематическую вязкость, определяемую как отношение динамической вязкости к плотности исследуемой жидкости при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является показателем текучести анализируемого вещества [190].

Установлено, что способность пектиновых полисахаридов к формированию гидрогелевых структур усиливается по мере увеличения их молекулярной массы и вязкости. Эти параметры служат важными критериями при оценке качества пектина и позволяют предварительно определить его потенциальные области применения в пищевой, фармацевтической и биомедицинской отраслях. Одной из характерных особенностей пектинов с низкой молекулярной массой является более высокая степень гомогенности полисахаридных цепей по сравнению с менее упорядоченным (гетерогенным) строением высокомолекулярных пектинов, что позволяет более широко использовать эти полисахариды при создании лекарственных препаратов и функциональных продуктов питания [105].

Кинематическую вязкость растворов пектинов и их металлсодержащих композиционных материалов определяли с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда по времени истечения анализируемого раствора.

Значения кинематической вязкости и молекулярной массы представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты, полученные методом вискозиметрии

Образец	Время истечения, $t_{cp.}, c$	$\nu$ , $mm^2/c$	Молекулярная масса, кДа
$H_2O_{дист}$	80,7	0,9	-
Яблочный пектин	385,7	4,1	60,9
ПГNaCu	184,3	2,0	25,1
ПГNaFe	179,3	1,9	24,1
ПГNaZn	175,7	1,9	23,5
ПГNaMg	165,7	1,8	21,3
Цитрусовый пектин	213,3	3,5	30,7
ПГNaCu	141,3	1,5	16,2
ПГNaFe	138,5	1,5	15,6
ПГNaZn	137,6	1,5	15,5
ПГNaMg	136,8	1,5	15,3
Тыквенный пектин	103,3	1,1	7,2
ПГNaCu	98,3	1,1	5,9
ПГNaFe	96,3	1,0	5,3
ПГNaZn	93,3	1,0	4,6
ПГNaMg	90,3	1,0	3,6

В ряду исследованных полисахаридов максимальным значением вязкости обладает яблочный пектин (4,1  $mm^2/c$ ), а минимальной – тыквенный (1,1  $mm^2/c$ ), что коррелирует со значениями их молекулярной массы. В работах [54, 55] авторы

отмечают, что в водной среде вторичная структура пектиновой макромолекулы приобретает форму спирали как результат электростатического отталкивания одноименно заряженных карбоксильных групп, имеющих отрицательный заряд в результате отщепления протона. При этом спиральная молекула распрямляется, увеличивается ее линейный размер, что приводит к повышению вязкости.

Более высокие значения вязкости яблочного пектина могут быть обусловлены линейной структурой этого гликана, в то время как тыквенный пектин содержит разветвления в виде боковых цепей галактана и арабинана, препятствующих взаимодействию карбоксильных групп и вытягиванию спиральной структуры, поэтому вязкость тыквенного пектина ниже по сравнению с линейными полисахаридами.

По сравнению с исходными пектинами, комплексы всех полисахаридов характеризуются меньшей вязкостью и молекулярной массой, что связано с замещением части протонов в карбоксильных группах на катионы металлов. Изменения пространственной формы молекулы пектина (вытягивания спирали) при этом не происходит, так как избыточный отрицательный заряд карбоксианиона компенсируется положительным зарядом катиона.

Следует отметить, что природа катиона металла по-разному влияет на вязкость и молекулярную массу пектата. Так, магниевые комплексы проявляют минимальную вязкость (1,8; 1,5; 1,0 мм<sup>2</sup>/с для яблочного, цитрусового и тыквенного, соответственно), что может быть связано с принадлежностью этого металла к s-семейству. Для остальных комплексов отмечены близкие значения вязкости в диапазоне 1,0-2,0 мм<sup>2</sup>/с, что может быть обусловлено общностью природы катионов (d-элементы). Однако, различия в химической структуре гликанов могут также вносить вклад в вязкость (линейный, разветвленный, гомо- или гетерополимер). Минимальные значения этого свойства (1,0-1,1 мм<sup>2</sup>/с) отмечены для комплексов тыквенного пектина, который имеет разветвленное строение. Линейные пектины характеризуются большей вязкостью, разброс значений находится в диапазоне (1,5-2,0 мм<sup>2</sup>/с).

### 3.6.2 Растворимость

Одной из важных характеристик пектинов и их производных является растворимость в воде. Это обусловлено требованиями практического использования и имеет значение как для технологии пищевых продуктов, так и для биомедицинского применения, учитывающего физиологическое действие этих веществ в организме [47, 50].

Растворимость пектинов и металлосодержащих композиционных материалов в работе оценивали по разности навесок, высушенных до постоянной массы до и после растворения в воде. Экспериментальные данные растворимости исследуемых полисахаридов и их металлокомплексов представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Значения растворимости исходных пектинов и их металлокомплексов

Образец	Растворимость, %
Яблочный пектин	42,7±0,1
ПГNaCu	31,3±0,1
ПГNaFe	27,8±0,1
ПГNaZn	18,0±0,2
ПГNaMg	16,4±0,2
Цитрусовый пектин	28,5±0,1
ПГNaCu	23,3±0,2
ПГNaFe	19,2±0,2
ПГNaZn	16,1±0,2
ПГNaMg	13,9±0,3
Тыквенный пектин	22,6±0,2
ПГNaCu	8,2±0,2
ПГNaFe	7,2±0,2
ПГNaZn	6,2±0,2
ПГNaMg	5,0±0,4

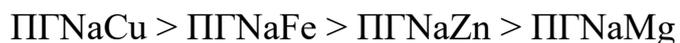
Наибольшую растворимость проявляет яблочный пектин (42,7%), а наименьшую – тыквенный (22,6%), что коррелирует со степенью этерификации обоих полисахаридов (СЭ ябл. = 65,5%; СЭ тыкв. = 36,3%). Наличие большого количества эфирных групп, препятствующих межмолекулярной ассоциации полисахаридных цепей, повышает их растворимость. Растворимость пектиновых веществ увеличивается при повышении степени этерификации [47, 54, 55].

Несмотря на то, что многие авторы отмечают зависимость растворимости пектина от их молекулярной структуры, существуют различные подходы к объяснению этой взаимосвязи.

Так, одни авторы считают, что структурные компоненты, которые препятствуют межмолекулярной ассоциации (например, эфирные группы), повышают растворимость, в то время как одноименно заряженные группы (свободные карбоксильные) способствуют межмолекулярной ассоциации, что приводит к снижению растворимости [190], которая зависит от степени этерификации и полимеризации. Так, например, низкоэтерифицированный пектин (38%) хуже растворяется в воде по сравнению с гликаном, степень этерификации которого 65%. Высокометоксилированные и низкомолекулярные пектины легче растворяются в воде [47].

Другие авторы [192] отмечают, что разветвленная структура, заряженные группы – карбоксильные, сульфатные или фосфатные, наоборот, приводят к более высокой растворимости. В то время как линейная цепь, высокая молекулярная масса и другие структурные характеристики вызывают снижение растворимости.

Для всех пектинов отмечено уменьшение растворимости металлокомплексов в ряду:



Это может быть связано с размером радиуса ионов, включенных в полость между цепями биополимера. Вероятно, чем уже полость с включенными катионами малого радиуса, тем ниже растворимость комплекса. Поскольку в этом случае карбоксильные группы сближены и в результате отталкивания деформируют

вторичную структуру макромолекулы (вызывая распрямление ее спиралевидной формы), что вызывает уменьшение растворимости.

Металлокомплексы обладают меньшей растворимостью по сравнению с исходными пектинами на 14-26%, что обусловлено снижением количества О-Ме групп в результате обработки щелочью при их синтезе.

### 3.6.3 Водоудерживающая способность

На водоудерживающую способность пектинов влияют гидрофобный/гидрофильный характер компонентов и общая плотность заряда макромолекулы [52]. Водоудерживающая способность позволяет регулировать водный баланс в организме человека, и эффективность выведения метаболитных токсинов и может быть использована для предотвращения синерезиса в пищевых, медицинских и косметических продуктах [3, 44].

Водоудерживающую способность определяли гравиметрическим методом пектинов и металлсодержащих композиционных материалов до и после насыщения водой.

Результаты определения ВС исследуемых полисахаридов и их металлокомплексов представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Значения ВС исходных пектинов и их металлокомплексов

Образец	ВС, г H <sub>2</sub> O/г образца
Яблочный пектин	8,7±0,1
ПГNaCu	6,4±0,1
ПГNaFe	5,7±0,2
ПГNaZn	3,7±0,2
ПГNaMg	3,4±0,2

Окончание таблицы 17

Цитрусовый пектин	5,7±0,2
ПГNaCu	4,7±0,2
ПГNaFe	4,0±0,1
ПГNaZn	3,4±0,1
ПГNaMg	3,0±0,1
Тыквенный пектин	4,1±0,2
ПГNaCu	2,7±0,1
ПГNaFe	2,2±0,2
ПГNaZn	1,8±0,1
ПГNaMg	0,4±0,1

В ряду пектинов яблочный характеризуется наибольшей водоудерживающей способностью (8,7 г H<sub>2</sub>O/г образца), так как имеет наибольшую молекулярную массу (длину цепи). Тыквенный пектин с наименьшей молекулярной массой характеризуется низким значением ВС (4,1 г H<sub>2</sub>O/г образца). Другой возможной причиной может быть разветвленное строение этого полисахарида, так как боковые цепи могут затруднять проникновение молекул воды в состав углеводной макромолекулы. Снижение ВС металлокомплексов по сравнению с исходными пектинами является результатом уменьшения числа гидратированных карбоксильных групп, часть которых участвует во взаимодействии с катионами металлов. Магниевые комплексы проявляют минимальную ВС (3,4; 3,0; 0,4 г H<sub>2</sub>O/г образца для яблочного, цитрусового и тыквенного, соответственно), что может быть связано с меньшим числом валентных электронов катиона вследствие его принадлежности к s-семейству.

### 3.7 Определение антиоксидантной активности нативных пектинов и металлокомплексов

Среди природных антиоксидантов наиболее широкое распространение приобрели преимущественно витамины, флавоноиды, каротиноиды, токоферолы и другие низкомолекулярные биорегуляторы, а также некоторые высокомолекулярные соединения (отдельные пептиды, белки – глутатион, альбумин и определенные ферменты). В последнее время все чаще появляются публикации о наличии антиоксидантных свойств и у пектинов [72-83].

Определение антиоксидантной активности осуществляли по степени улавливания гидроксильных радикалов на основе реакции Фентона [174]:



Различие в антиоксидантной активности можно объяснить количеством звеньев GalA, которые могут выступать донорами электронов для связывания с OH-радикалами ( $\bullet\text{OH}$ ), рисунок 17 [163].

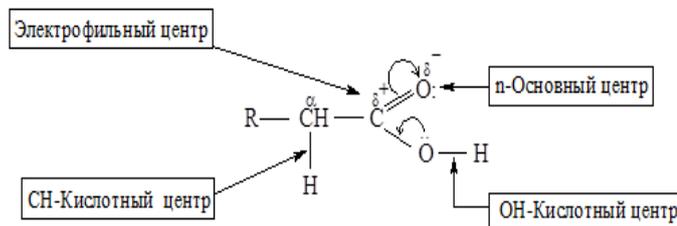


Рисунок 17 – Реакционные центры в молекуле карбоновых кислот

Регистрацию интенсивности сине-фиолетового окрашивания образцов, содержащих смесь сульфата железа, салициловой кислоты, перекиси водорода и растворов полисахаридов и металлокомплексов различной концентрации (1, 2, 3, 4 и 5 мг/мл) проводили с использованием спектрофотометра «Shimadzu UV-1800» при длине волны 517 нм.

В качестве стандартного образца, характеризующегося максимальной антиоксидантной активностью 96,5%, использовали аскорбиновую кислоту.

Для всех пектинов отмечено возрастание антиоксидантной активности при увеличении концентрации полисахарида, рисунок 18.

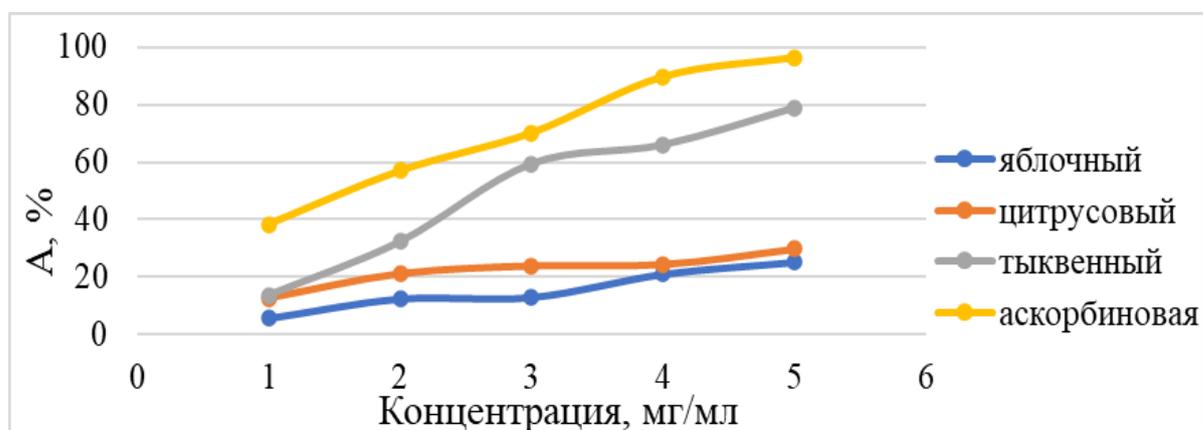


Рисунок 18 – Зависимость антиоксидантной активности от концентрации нативных пектинов

Наибольшую активность проявил тыквенный пектин 78,9%, а наименьшую – яблочный 25,2%. Полученные результаты коррелируют со степенью этерификации: чем меньше степень этерификации, тем выше показатель антиоксидантной активности. Кроме того, на антиоксидантную активность может влиять и структура полисахарида: разветвленный тыквенный пектин с боковыми цепями обладает большей поверхностью контакта с радикалами. Яблочный и цитрусовый пектины, характеризующиеся линейным строением, в меньшей степени способны взаимодействовать с радикалами.

Аналогично проведено определение антиоксидантной активности для металлокомплексов. Результаты представлены на рисунках 19-22.

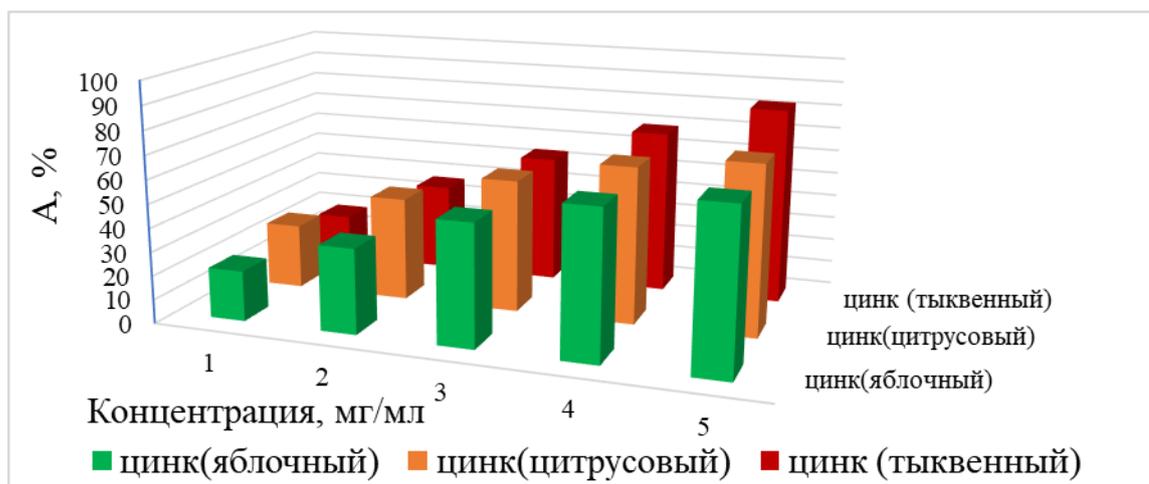


Рисунок 19 – Зависимость антиоксидантной активности от концентрации пектиновых металлокомплексов с катионом Zn<sup>2+</sup>

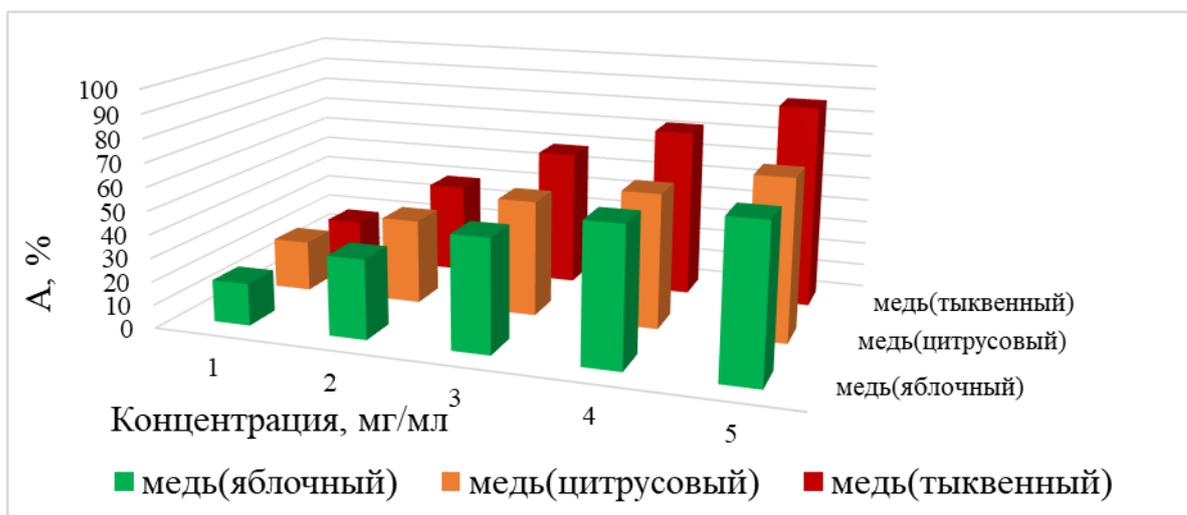


Рисунок 20 – Зависимость антиоксидантной активности от концентрации пектиновых металлокомплексов с катионом Cu<sup>2+</sup>

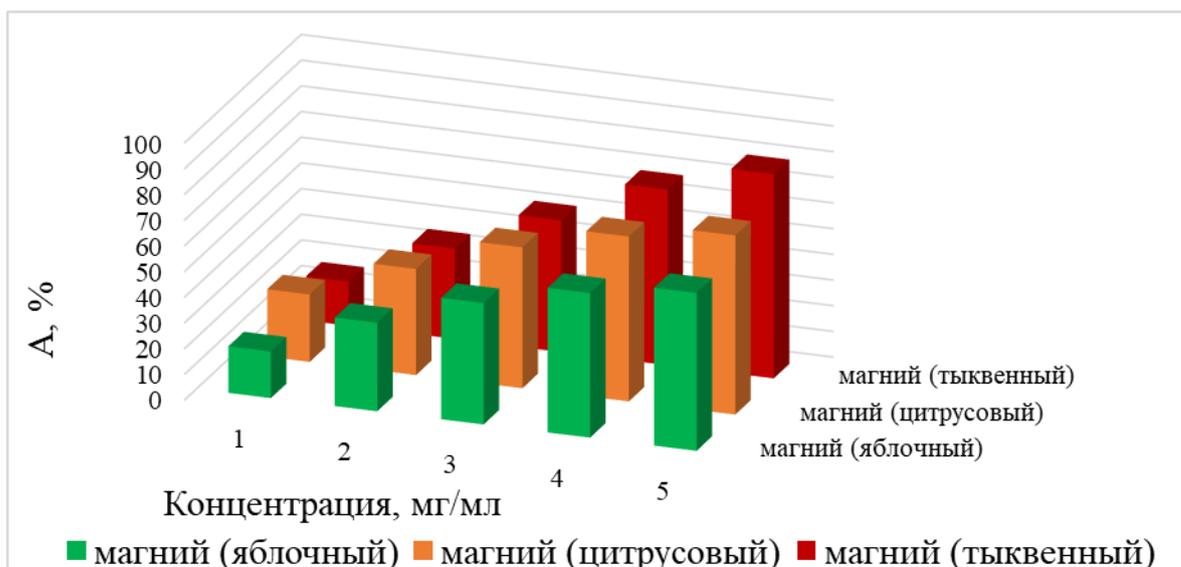


Рисунок 21 – Зависимость антиоксидантной активности от концентрации пектиновых металлокомплексов с катионом  $Mg^{2+}$

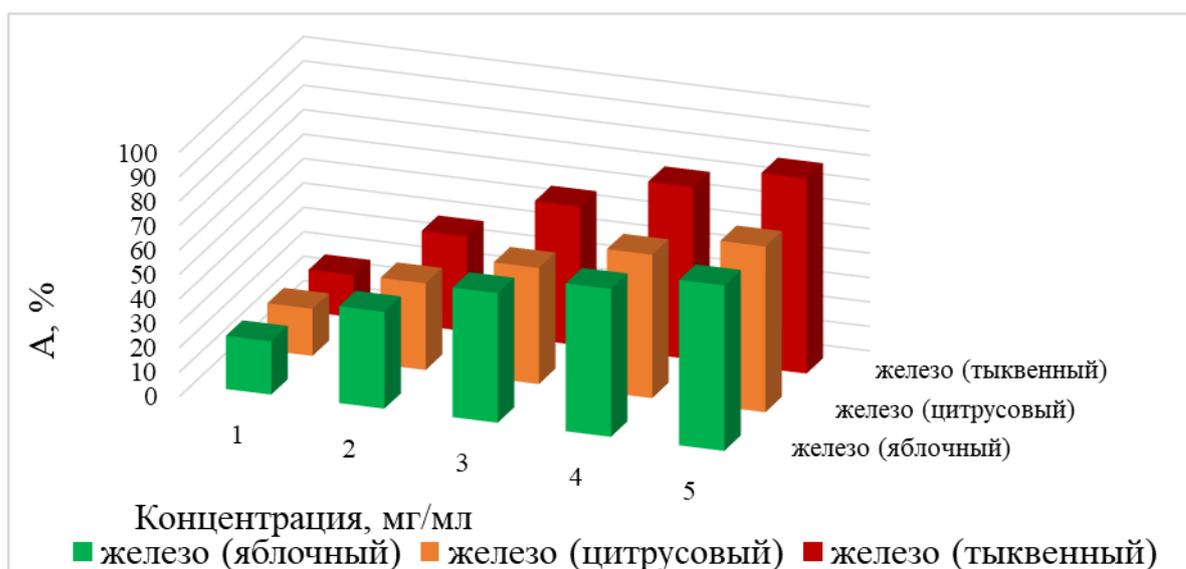


Рисунок 22 – Зависимость антиоксидантной активности от концентрации пектиновых металлокомплексов с катионом  $Fe^{2+}$

Установлено, что АОА всех металлосодержащих композитных материалов выше по сравнению с каждым исходным пектином. Это связано с синергетическим эффектом пектинового матрикса и катиона биогенного металла, взаимосоиливающие антиоксидантную активность [193, 194]. Более высокая активность медных комплексов по сравнению с другими катионами коррелирует с

ранее установленной степенью включения этих катионов в состав полисахарида. Наибольшее значение АОА (86,6%) проявляет металлокомплекс тыквенного пектина с катионом  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **3.8 Сравнительная характеристика пектинов различного строения на показатели детского питания**

Преимущество пектинов как энтеросорбентов базируется на их природном происхождении, биологической совместимости с организмом человека и мягким действием на слизистые оболочки. Продукты питания, обогащенные пектином, относятся к продуктам оздоровительного и профилактического назначения [195]. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние добавления пектина в количестве, допустимом нормами ГОСТ, в детское питание и соки.

#### **3.8.1 Влияние растворимых сухих добавок (пектин) на рефрактометрические характеристики исследуемых продуктов**

Массовая доля растворимых сухих веществ (РСВ) в соках и пюре обычно представляет собой суммарное содержание углеводов и других водорастворимых соединений (органические кислоты, минеральные вещества, аминокислоты и т.д.), выраженное в пересчете на содержание сахарозы в 100 г раствора.

Массовая доля РСВ в детском питании важна для оценки качества продукции и используется в производстве для расчёта дозировки ингредиентов, коммерческой стоимости концентрированных соков и пюре. Этот показатель также необходим для соблюдения норм технического регламента и предотвращения перерасхода сырья при производстве. Метод основан на измерении показателя преломления, выраженного в градусах Брикс ( $^{\circ}\text{Bx}$ ), с помощью рефрактометра. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Результаты измерения массовой доли РСВ

Природа пектина	Содержание пектина в продукте, г/л	Показатель преломления, °Вх		
		Яблочный сок	Яблочное пюре	Морковное пюре
Цитрусовый	5	10,34±0,09	10,86±0,05	7,25±0,09
	7	10,34±0,08	10,83±0,06	7,25±0,09
	10	10,33±0,06	10,84±0,07	7,24±0,07
Яблочный	5	10,35±0,09	10,85±0,09	7,24±0,09
	7	10,33±0,07	10,83±0,08	7,24±0,07
	10	10,31±0,06	10,84±0,07	7,25±0,08
Тыквенный	5	10,33±0,09	10,85±0,09	7,24±0,08
	7	10,34±0,07	10,84±0,06	7,24±0,09
	10	10,34±0,08	10,85±0,08	7,25±0,09
Без пектина	0	10,34±0,08	10,84±0,08	7,25±0,09

Анализ экспериментальных данных показал, что добавление пектиновых полисахаридов, экстрагированных из различных природных источников, в интервале концентраций 0,5-1% практически не оказывает значимого влияния на величину массовой доли растворимых сухих веществ в яблочном соке, яблочном и морковном пюре, что соответствует требованиям ГОСТ. Это можно объяснить незначительным количеством добавляемого пектина в пищевые продукты (5-10 г/л), которое не оказывает существенного влияния на изменение показателя массовой доли РСВ.

### 3.8.2 Потенциметрическое определение титруемой кислотности

Титруемая кислотность – массовая доля минеральных и органических кислот, содержащихся в пробах сока и пюре, определяемая титрованием, в пересчете на содержание преобладающей в пробе кислоты. Массовую долю

титруемых кислот продукции, произведенной из яблок, пересчитывают на яблочную кислоту, из винограда – на винную кислоту, из остальных видов фруктов и овощей – на лимонную кислоту.

Массовая доля титруемых кислот в соках и пюре определяется для контроля качества продукции и соответствия её требованиям стандартов. Этот показатель важен для оценки вкусовых свойств продукта, его стабильности при хранении и соответствия санитарным нормам.

Метод потенциометрического титрования использовали для оценки титруемой кислотности. Для этого к одинаковым навескам образцов яблочного сока, а также яблочного и морковного пюре добавляли одинаковый объем дистиллированной воды. После тщательного перемешивания образцов при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки каждый образец исследовали методом кислотно-основного титрования с добавлением раствора гидроксида натрия. Точку эквивалентности регистрировали потенциометрически. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты определения титруемой кислотности

Природа пектина	Содержание пектина в продукте, г/л	Массовая доля титруемых кислот, %		
		Яблочный сок	Яблочное пюре	Морковное пюре
Цитрусовый	5	0,25±0,09	0,45±0,11	0,22±0,06
	7	0,26±0,07	0,44±0,12	0,21±0,07
	10	0,25±0,06	0,44±0,11	0,22±0,07
Яблочный	5	0,27±0,05	0,46±0,12	0,21±0,07
	7	0,24±0,06	0,45±0,11	0,19±0,08
	10	0,24±0,09	0,44±0,11	0,21±0,07

Окончание таблицы 19

Тыквенный	5	0,24±0,09	0,46±0,12	0,21±0,08
	7	0,24±0,09	0,44±0,12	0,21±0,06
	10	0,25±0,08	0,46±0,11	0,19±0,08
Без пектина	0	0,26±0,08	0,45±0,11	0,19±0,08

Результаты демонстрируют отсутствие существенных различий в массовой доле титруемых кислот для всех исследованных образцов детского питания при добавлении любого из исследованных пектинов в диапазоне концентраций 0,5-1%.

### 3.8.3 Потенциометрическое определение активной кислотности (pH)

Титруемая кислотность и активная кислотность – это два разных показателя, характеризующих кислотность продукта. Титруемая кислотность – это количественный показатель щелочной реакции, необходимой для нейтрализации кислоты в продукте. Этот показатель обычно выражается в граммах кислоты на 100 мл продукта или в процентах. Титруемая кислотность говорит о суммарном количестве свободных кислот (главным образом лимонной, яблочной, винной и др.) в продукте. Активная кислотность, в свою очередь, выражается концентрацией лишь сильных диссоциированных кислот (аскорбиновая, щавелевая, салициловая и т.д.).

В соках и пюре значение pH играет важную роль в определении их качества и сохранности. Например, низкое значение pH может говорить о высокой кислотности продукта, что может влиять на его вкус и устойчивость к различным бактериям. Высокое значение pH может указывать на щелочную среду, что также может влиять на вкус и стабильность при хранении продукта.

Метод нахождения активной кислотности в детском питании основан на измерении потенциала комбинированного электрода, погруженного в

исследуемую пробу. Потенциометрическим методом была измерена активная кислотность (рН) в яблочном соке, яблочном и морковном пюре, таблица 20.

Таблица 20 – Результаты измерения рН

Пектин	Содержание пектина в продукте, г/л	рН		
		Яблочный сок	Яблочное пюре	Морковное пюре
Цитрусовый	5	4,26±0,12	3,67±0,11	5,31±0,13
	7	4,25±0,13	3,67±0,13	5,31±0,16
	10	4,26±0,14	3,67±0,13	5,28±0,15
Яблочный	5	4,26±0,12	3,66±0,12	5,32±0,17
	7	4,25±0,13	3,67±0,13	5,28±0,15
	10	4,25±0,13	3,67±0,13	5,31±0,13
Тыквенный	5	4,26±0,14	3,67±0,11	5,28±0,15
	7	4,26±0,12	3,67±0,13	5,28±0,15
	10	4,26±0,12	3,66±0,12	5,28±0,15
Без пектина	0	4,25±0,13	3,67±0,11	5,32±0,17

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что добавление пектинов в диапазоне концентраций 0,5-1% не вызывает значительных изменений рН детского питания, что соответствует требованиям ГОСТ.

### 3.8.4 Содержание мякоти в соке и пюре

Массовую долю мякоти сока и пюре определяют для проверки соответствия продукта установленным стандартам и нормам. Этот важный показатель дает возможность оценки качества и натуральности продукта, а также обеспечивает контроль содержания полезных веществ (витамины и пищевые волокна). Например, уровень мякоти может влиять на вкусовые характеристики сока или

юре, их текстуру, а также питательную ценность продукта. Контроль массовой доли мякоти помогает производителям поддерживать стабильное качество и соответствие требованиям регулирующих органов в области пищевой безопасности и качества товаров.

Согласно ГОСТ 26188.10-70 содержание мякоти не должно превышать 50%, поскольку пектин является гелеобразным веществом. Поэтому представляло интерес оценить его влияние на изменение консистенции детского питания.

Навеску исследуемых образцов яблочного сока, яблочного и морковного пюре одинаковой массы центрифугировали для отделения мякоти от жидкости. Супернатант декантировали и полученный осадок высушивали. Результаты приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты определения массовой доли мякоти

Природа пектина	Содержание пектина в продукте, г/л	Массовая доля мякоти (w, %)		
		Яблочный сок	Яблочное пюре	Морковное пюре
Цитрусовый	5	5,54±0,22	30,86±0,25	25,49±0,26
	7	5,49±0,18	30,87±0,27	25,51±0,28
	10	5,52±0,21	30,86±0,29	25,42±0,23
Яблочный	5	5,55±0,22	30,87±0,27	25,44±0,26
	7	5,49±0,15	30,87±0,29	25,47±0,21
	10	5,51±0,17	30,87±0,27	25,47±0,26
Тыквенный	5	5,54±0,22	30,86±0,27	25,47±0,27
	7	5,49±0,18	30,87±0,27	25,49±0,27
	10	5,51±0,21	30,82±0,29	25,47±0,24
Без пектина	0	5,51±0,18	30,88±0,27	25,49±0,27

Методом центрифугирования была определена массовая доля мякоти в яблочном соке, яблочном и морковном пюре. Результаты проведенного

эксперимента позволяют сделать вывод, что внесение сухих пектиновых полисахаридов, содержание которых не превышает 1%, практически не влияет на массовую долю мякоти детского питания.

### **3.8.5 Определение вязкости**

Измерение вязкости детского питания позволяет определить текучесть и консистенцию продукта, что важно при производстве не только соков и пюре, но различных напитков, джемов, соусов и т.д. Знание вязкости помогает контролировать качество и эффективность производства, а также оптимизировать процессы смешивания, наливки, упаковки и т.д. Правильные параметры вязкости также влияют на текстуру и внешний вид продукта, что важно для его успешной реализации на рынке.

Для нахождения вязкости использовали ротационный вискозиметр. Шпиндель вискозиметра погружали в исследуемые образцы и фиксировали искомый параметр.

В отличие от других характеристик, установлено, что именно вязкость образцов детского питания очень зависит от количества добавленных пектинов.

Введение пектинов различной природы, включая яблочный, цитрусовый, и тыквенный, в диапазоне концентрации 0,5-1%, существенно увеличивает вязкость продукта, что показано в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты измерения вязкости

Природа пектина	Содержание пектина в продукте, г/л	Вязкость, сПз		
		Яблочный сок	Яблочное пюре	Морковное пюре
Яблочный	5	6,0±1,5	19,6±1,5	18,5±1,6
	7	10,1±1,1	25,7±1,5	39,6±1,3
	10	12,8±1,3	31,8±1,5	58,6±1,6
Цитрусовый	5	14,0±1,2	30,9±1,3	15,6±1,5
	7	25,5±1,4	52,6±1,5	25,2±1,5
	10	35,0±1,6	71,9±1,5	27,5±1,6
Тыквенный	5	17,9±1,3	33,1±1,3	27,8±1,6
	7	29,1±1,3	57,9±1,5	51,5±1,5
	10	41,0±1,4	90,0±1,5	83,9±1,6
Без пектина	0	3,1±1,5	3,0±1,6	2,4±1,5

Одной из причин заметного увеличения вязкости пищевых продуктов при добавлении незначительного количества пектинов является их природа – пектины представляют собой лиофильные коллоиды и в растворе легко ассоциируются с крупными молекулами сопутствующих веществ.

Кроме того, эффект увеличения вязкости зависит от химической структуры добавляемого пектина. Например, цитрусовый пектин приводит к более значительному увеличению вязкости (5-11 раз), чем яблочный пектин (2-4 раза) при добавлении пектинов в диапазоне концентраций 5-10 г/л, соответственно.

Установлено, что добавление тыквенного пектина повышает вязкость всех видов продукции: в 13 раз для яблочного сока, в 30 раз для яблочного и в 35 раз для морковного пюре.

Известно, что вязкость возрастает при увеличении кислотности полисахарида за счет свободных карбоксильных групп, увеличивающих электрический заряд макромолекулы.

Тыквенный пектин, имеющий наиболее сложную разветвленную структуру, содержит в своем составе блоки галактуроновой кислоты ( $\alpha$ -D-Gal<sub>p</sub>A), которые при формировании вторичной структуры макромолекулы, по всей вероятности, являются наиболее конформационно доступными для взаимодействия с молекулами воды.

Кислотность яблочного пектина значительно ниже за счет включения остатков рамнозы, не содержащих карбоксильных групп.

Следовательно, добавление пектинов в яблочный сок может оказаться эффективным способом коррекции вязкости продукта в зависимости от поставленных целей и требуемых критериев качества.

Изменения в физико-химических свойствах образцов детского питания, например, увеличение вязкости, могут быть обусловлены взаимодействием биологически активных компонентов, содержащихся в исследуемых продуктах. Эти взаимодействия происходят в результате образования водородных связей, электростатических взаимодействий и других молекулярных механизмов, которые способствуют структурным изменениям. В результате образуются более плотные и стабильные матрицы, что, в свою очередь, приводит к повышению вязкости и изменению текстуры продукта. Эти особенности играют важную роль в формировании конечных характеристик продукта и его усвояемости.

Тыквенный пектин проявляет значительно более выраженную способность к загущению по сравнению с другими пектиновыми полисахаридами. Это отличительное свойство делает его перспективным компонентом для разработки новых продуктов детского питания, где важны оптимальные текстурные характеристики и консистенция. Его уникальные свойства могут быть использованы не только для расширения ассортимента детского питания, но и для функциональности детских продуктов, обеспечивая их желаемую плотность и стабильность.

### 3.9 Влияние тыквенного пектина на повышение устойчивости детского питания к грибковой микрофлоре

Одним из видов биологической активности пектинов, описанной в литературных источниках, является антимикробная активность [46, 84-89]. Нами экспериментально установлено, что присутствие в яблочном соке и яблочном пюре тыквенного пектина с концентрацией 7-10 г/л значительно повышает устойчивость продукта к развитию посторонней микрофлоры (к культуре плесени *Aspergillus niger*, а также к *Penicillium notatum*), рисунок 23. Идентификация микробиологических культур была осуществлена в ОГБУ «Липецкая облветлаборатория».

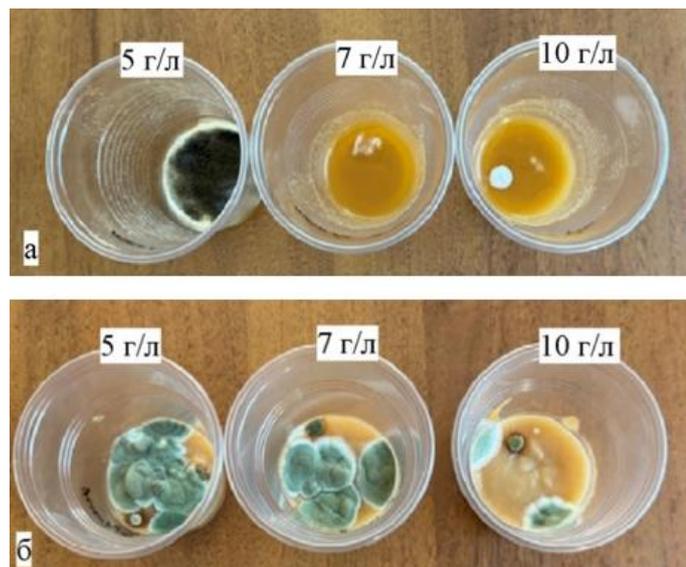


Рисунок 23 – Развитие плесени: а – яблочный сок; б – яблочное пюре

Полученные результаты открывают перспективу использования тыквенного пектина в качестве природного нетоксичного консерванта, продлевающего сроки хранения пищевых продуктов.

### 3.10 Определение противогрибковой активности медных комплексов

Оценку противогрибковой активности исходных пектинов и их медных комплексов проводили с применением аэробной грибковой культуры рода *Penicillium*, обладающей патогенностью в отношении кожных покровов и носовых пазух. Оценка фунгистатического действия пектиновых препаратов проводилась путем анализа степени угнетения роста микробиологических колоний при воздействии на них нативных и модифицированных пектинов.

В качестве активных агентов применялись 3%-ные водные растворы объемом 10 и 50 мкл, которые наносились на поверхность свежевывосших колоний, культивируемых в чашках Петри. Согласно результатам наблюдений, увеличение объема наносимого раствора до 50 мкл обеспечивало более выраженный ингибирующий эффект, что показано на рисунке 24.

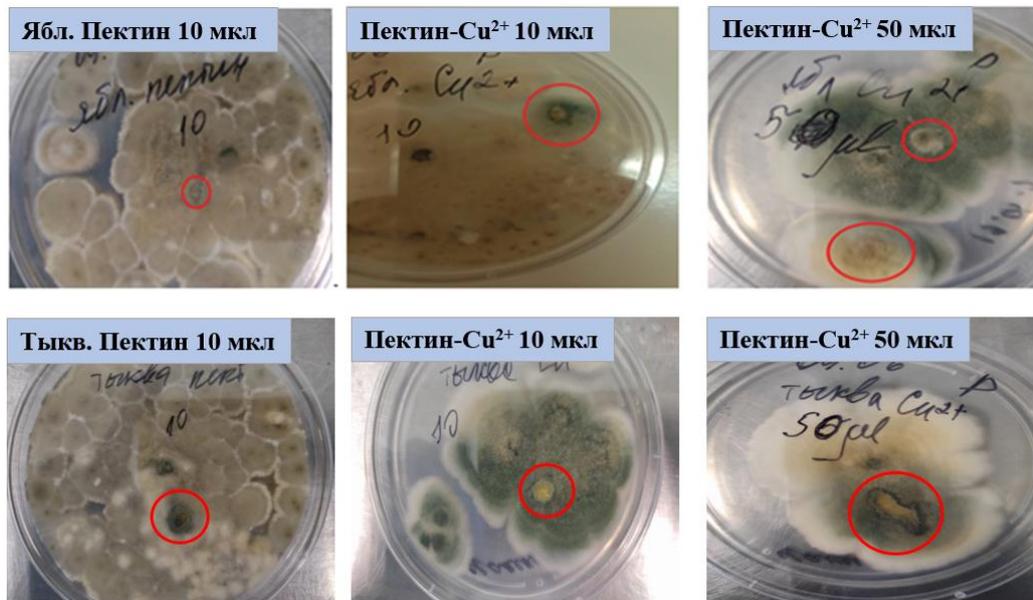


Рисунок 24 – Ингибирование исходными пектинами и пектиновыми комплексами роста грибковой культуры

Проведенные опыты показали, что нативные пектины не обладают выраженной противогрибковой активностью, что подтверждается отсутствием зон ингибирования в местах нанесения растворов на поверхность грибковой колонии.

В противоположность этому, пектиновый комплекс с медью демонстрировал выраженный фунгистатический эффект уже при нанесении минимального объема (10 мкл), о чем свидетельствует наличие четко очерченного ореола по краю зоны диффузии раствора.

Увеличение объема применяемого раствора до 50 мкл сопровождалось значительным усилением подавляющего воздействия на рост *Penicillium sp.*, что проявлялось как в увеличении диаметра зоны ингибирования в 1,5-2 раза, так и в визуальном изменении окраски внутри зоны задержки роста.

Показана более высокая активность комплексов тыквенного пектина с катионами меди. Это может быть связано с более низкой степенью этерификации тыквенного пектина и более разветвленной структурой макромолекулы.

Медные комплексы тыквенного пектина могут быть рекомендованы для применения в косметологии в качестве компонентов кремов, мазей, гелей, пластырей с противогрибковым эффектом.

### 3.11 Исследование общей токсичности медных комплексов

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

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

Результаты исследования общей токсичности металлокомплексов представлены в таблице, рисунок 25.

Рисунок 25 – Результаты экспертизы (№ 1 – комплекс яблочный пектин- $\text{Cu}^{2+}$ , №2 – комплекс тыквенный пектин- $\text{Cu}^{2+}$ )

УПРАВЛЕНИЕ ВЕТЕРИНАРИИ ЛИПЕЦКОЙ ОБЛАСТИ  
Областное государственное бюджетное учреждение  
«Липецкая областная ветеринарная лаборатория»

Юридический адрес: 399002, г. Липецк, ул. Горького-60;  
Телефон: (4742) 57-20-01; факс: (4742) 27-15-79; e-mail: lab@veterlab.ru; veterlab@mail.ru  
Расчетный счет: 40610181000000300001 отделение Липецк г. Липецк. БИК 044200001 ОКПО 00529901  
ИНН 4025037023 ОГРН 1044000152320

Экспертиза № 294 от 26.12.2024 г.

1. Наименование организации (заявитель): Калмыкова Е.Н.  
2. Юридический адрес: г. Липецк, ул. Горького 13/2-40  
3. Место отбора пробы: г. Липецк, ул. Горького 13/2-40  
4. Дата поступления образцов: 26.12.2024 г.  
5. Наименование поступившего материала: Пектиновые медные комплексы  
6. НД на метод: ГОСТ 31674-2012 Корма, комбикормовое сырье. Методы определения общей токсичности.

Общая токсичность (на простейших)

	Наименование пробы	Результат исследования
1	Пектиновый медный комплекс № 1	Выживаемость 70%
2	Пектиновый медный комплекс № 2	Выживаемость 60%

Директор  
Ведущий ветеринар

  
Зибров М.А.  
Фролова Н.П.

Полученные результаты указывают на слабую токсичность обоих комплексов. Однако, более высокие значения токсичности (выживаемость простейших 60%) отмечены для комплексов тыквенного гликана, что может быть связано с более высоким содержанием катионов меди в составе пектина из тыквы, отличающегося

более сложным и разветвленным строением макромолекулы.

## 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  $55^{\circ}\text{C}$ , 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 разветвленными 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  $\text{Cu}^{2+}$ . Наибольшая активность отмечена для медных комплексов тыквенного пектина, что коррелирует с максимальной степенью включения катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в состав полисахаридного матрикса.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

БАВ – биологически активные вещества

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

УФ-спектрофотометрия – спектрофотометрия в ультрафиолетовой области

РГ-I – рамногалактуронан-I

РГ-II – рамногалактуронан-II

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВС – водоудерживающая способность

DRPH – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил

ABTS – 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфоукислоты) диаммониевая соль

ПГNaCo – натрий-кобальт-полигалактуронат

ПГKCo – калий-кобальт-полигалактуронат

ИК-спектр – инфракрасный спектр

ПNaCo – натрий-кобальт-пектинат

ПNaNi – натрий-никель-пектинат

СЭ – степень этерификации

КС – комплексообразующая способность

СВ – степень включения

АОА – антиоксидантная активность

ПГNaMe – натрий-металл-полигалактуронат

ПГNaCu – натрий-медь-полигалактуронат

ПГNaFe – натрий-железо-полигалактуронат

ПГNaZn – натрий-цинк-полигалактуронат

ПГNaMg – натрий-магний-полигалактуронат

О-Me – О-метильные

О-Ac – О-ацетильные

РСВ – растворимые сухие вещества

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Minzanova S. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review / S. Minzanova, V. Mironov, D. Arkhipova, A. Khabibullina, L. Mironova, Y. Zakirova, V. Milyukov // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 12. – P. 1407.
2. Минзанова С.Т. Перспективы использования пектиновых биополимеров для создания лекарственных препаратов / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, О.В. Цапаева, А.Б. Выштакалюк, Л.Г. Миронова, А.З. Миндубаев, А.В. Пашагин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 169-174.
3. Дойникова А.И. Выделение свекловичного пектина. Получение пектиновых металлокомплексов с ионами железа: бакалаврская работа / Дойникова А.И.; КНИТУ. – Казань, 2020. – 122 с.
4. Зелепукин Ю.И. К вопросу производства пектина из свекловичного жома / Ю.И. Зелепукин, С.Ю. Зелепукин, В.А. Федорук, И.С. Бушмин // *Вестник ВГУИТ*. – 2016. – № 2. – С. 238-242.
5. Ridley B.L. Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling / B.L. Ridley, M.A. O'Neill, D. Mohnen // *Phytochemistry*. – 2001. – Vol. 57. – № 6. – P. 929-967.
6. Головченко В.В. Структурно-химическая характеристика физиологически активных пектиновых полисахаридов: дис. докт. хим. наук: 02.00.10 / Головченко Виктория Владимировна; ТИБОХ ДВО РАН. – Сыктывкар, 2013. – С. 243.
7. Оводова Р.Г. Новейшие сведения о пектиновых полисахаридах / Р.Г. Оводова, В.В. Головченко, С.В. Попов, Ю.С. Оводов // *Известия Коми НЦ УрО РАН*. – 2010. – № 3. – С. 37-45.
8. Roman-Benn A. Pectin: An overview of sources, extraction and applications in food products and health / A. Roman-Benn, C.A. Contador, M.W. Li, H. Lam, K.S. Ah Hen, P.E. Ulloa, M.C. Ravanal // *Food Chemistry Advances*. – 2023. – Vol. 2. – P. 100192.

9. Yüksel E. Structure and degradation dynamics of dietary pectin / E. Yüksel, R. Kort, A.G.J. Voragen // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2024. – P. 1-20.
10. Barrera-Chamorro L. A comprehensive review on the functionality and biological relevance of pectin and the use in the food industry / L. Barrera-Chamorro, Á. Fernandez-Prior, F. Rivero-Pino, S. Montserrat-de la Paz // *Carbohydrate Polymers*. – 2025. – Vol. 348. – P. 122794.
11. Ochoa-Villarreal M. Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives / M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, M.Á. Martínez-Téllez // *Polymerization*. – 2011. – P. 438.
12. Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis / D. Mohnen // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2008. – Vol. 11. – № 3. – P. 266-277.
13. Drusch S. Review on the impact of the molecular structure of pectin on the associative phase separation with proteins / S. Drusch, M. Eichhorn, S. Heinert, J. Weißbrodt, R. Morales-Medina // *Food Hydrocolloids*. – 2024. – Vol. 156. – P. 110289.
14. Ye S. A critical review on interplay between dietary fibers and gut microbiota / S. Ye, B. R. Shah, J. Li, H. Liang, F. Zhan, F. Geng, B. Li // *Trends in Food Science & Technology*. – 2022. – Vol. 124. – P. 237-249.
15. Geerkens C.H. Mango pectin quality as influenced by cultivar, ripeness, peel particle size, blanching, drying, and irradiation / C.H. Geerkens, A. Nagel, K.M. Just, P. Miller-Rostek, D.R. Kammerer, R.M. Schweiggert, R. Carle // *Food Hydrocolloids*. – 2015. – Vol. 51. – P. 241-251.
16. Sahari M.A. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin / M.A. Sahari, A. Akbarian, and M. Hamedí // *Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 83. – P. 43-47.
17. Чекунков Е.В. Молекулярные комплексы цитрусового пектина с нестероидными противовоспалительными и антимикробными лекарственными средствами: синтез и биологическая активность: дис. канд. хим. наук: 3.4.2 / Чекунков Евгений Владимирович; КНИТУ. – Казань, 2024. – С. 194.

18. Noussaire E.F. Physicochemical, structural, and functional characterization of pectin extracted from quince and pomegranate peel: A comparative study / E.F. Noussaire, K.E. Mabrouk, M. Eeckhout, H.A. Schols, H. Hajjaj // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 256. – P. 127957.

19. Peng X. The Film-Forming Characterization and Structural Analysis of Pectin from Sunflower Heads / X. Peng, G. Yang, Q. Yue, X. Ren, Y. Zhou, M. Zhang // *International Journal of Polymer Science*. – 2021. – Vol. 2021. – № 3. – P. 1-12.

20. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах / Ю.С. Оводов // *Биоорганическая химия*. – 2009. – Т. 35. – № 3. – С. 293-310.

21. Kaczmarska A. Structural and rheological properties of diluted alkali soluble pectin from apple and carrot / A. Kaczmarska, P. M. Pieczywek, J. Cybulska, J. Ciesla, A. Zdunek // *Food Chemistry*. – 2024. – Vol. 446. – P. 138869.

22. Ma X. Pectins Rich in RG-I Extracted from Watermelon Peel: Physicochemical, Structural, Emulsifying, and Antioxidant Properties / X. Ma, X. Cheng, Y. Du, P. Tang, L. Chen, W. Chen, Z. Zheng // *Foods*. – 2024. – Vol. 13. – № 15. – P. 2338.

23. Zhang S. Structural, rheological and emulsifying properties of RG-I enriched pectins from sweet and sour cherry pomaces / S. Zhang, G.I.N. Waterhouse, Y. Du, Q. Fu, Y. Sun, P. Wu, S. Ai, D.S. Waterhouse // *Food Hydrocolloids*. – 2023. – Vol. 139. – P. 108442.

24. Muhidinov Z. Structural analyses of apricot pectin polysaccharides / Z. Muhidinov, A.S. Nasriddinov, G.D. Strahan, A.S. Jonmurodov, J. Bobokalonov, A.I. Ashurov, A.H. Zumratov, H. Chau, A. Hotchkiss, L. Liu // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 279. – P. 135544.

25. Rejaii M. Properties of sugar beet pulp pectin: A systemic review / M. Rejaii, E.A. Salehi // *International Journal of PharmTech Research*. – 2016. – Vol. 9. – № 7. – P. 364-368.

26. Жиров В.М. Разработка рациональной технологии получения пектина из отходов плодового виноделия: дис. канд. техн. наук: 05.18.01 / Жиров Владимир Михайлович; Моск. гос. ун-т технол. и упр. – Москва, 2005. – С. 171.

27. Wu X. Structure of a Rhamnogalacturonan Fragment from Apple Pectin: Implications for Pectin Architecture / X. Wu, A. Mort // *International Journal of Carbohydrate Chemistry*. – 2014. – P. 1-6.

28. Humerez-Flores J.N. Modified Rhamnogalacturonan-Rich Apple Pectin-Derived Structures: The Relation between Their Structural Characteristics and Emulsifying and Emulsion-Stabilizing Properties / J.N. Humerez-Flores, S.H.E. Verkempinck, C. Kyomugasho, P. Moldenaers, A.M. Van Loey, M.E. Hendrickx // *Foods*. – 2021. – Vol. 10. – № 7. – P. 1586.

29. Zhan D. Scarcity or complete lack of single rhamnose residues interspersed within the homogalacturonan regions of citrus pectin / D. Zhan, P. Janssen, A.J. Mort // *Carbohydrate Research*. – 1998. – Vol. 308. – № 3-4. – P. 373-380.

30. Yapo B.M. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II / B.M. Yapo, P. Lerouge, J. Thibault, M. Ralet // *Carbohydrate Polymers*. – 2007. – Vol. 69. – № 3. – P. 426-435.

31. Humerez Flores J.N. Production and molecular characterization of tailored citrus pectin-derived compounds / J.N. Humerez Flores, C. Kyomugasho, A.A. Gutiérrez-Ortiz, M.B. De, A.P. Pallares, A.L. Van, P. Moldenaers, M. Hendrickx // *Food Chemistry*. – 2022. – Vol. 367. – P. 130635.

32. Frosi I. Pectin Microwave Assisted Extraction from Pumpkin Peels: Process Optimization and Chemical-Physical and Rheological Characterization / I. Frosi, R. Colombo, R. Pugliese, C. Milanese, A. Papetti // *Foods*. – 2024. – Vol. 13. – № 19. – P. 3157.

33. Torkova A.A. Physicochemical and functional properties of Cucurbita maxima pumpkin pectin and commercial citrus and apple pectins: A comparative evaluation // A.A. Torkova, K.V. Lisitskaya, I.S. Filimonov, O.A. Glazunova, G.S. Kachalova, V.N. Golubev, T.V. Fedorova // *PloS one*. – 2018. – Vol. 13. – № 9. – P. e0204261.

34. Yoo S.H. Structural Characteristics of Pumpkin Pectin Extracted by Microwave Heating / S.H. Too, B.H. Lee, H. Lee, S. Lee, I.Y. Bae, H.G. Lee, M.L. Fishman, H.K.

Chau, B.J. Savary, A.T. Hotchkiss // Journal of Food Science. – 2012. – Vol. 77. – № 11. – C1169–C1173.

35. Cui S.W. Emulsifying and structural properties of pectin enzymatically extracted from pumpkin / S.W. Cui, Y.H. Chang // LWT - Food Science and Technology. – 2014. – Vol. 58. – P. 396-403.

36. Yi L. Source, Extraction, Properties, and Multifunctional Applications of Pectin: A Short Review / L. Yi, L. Cheng, Q. Yang, K. Shi, F. Han, W. Luo, S. Duan // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – № 20. – P. 2883.

37. Han C. Extraction and Structural Analysis of Sweet Potato Pectin and Characterization of Its Gel / C. Han, X. Zhao, L. Yang, M. Yao, J. Zhang, Q. He, J. Liu, L. Liu // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – № 14. – P. 1977.

38. Xiang T. Research progress and application of pectin: A review / T. Xiang, R. Yang, L. Li, H. Lin, G. Kai // Journal of Food Science. – 2024. – Vol. 89. – № 11. – P. 6985-7007.

39. Muñoz-Almagro N. Extraction optimization and structural characterization of pectin from persimmon fruit (*Diospyros kaki* Thunb. var. Rojo brillante) / N. Muñoz-Almagro, M. Vendrell-Calatayud, P. Méndez-Albiñana, R. Moreno, M.P. Cano, M. Villamiel // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 272. – P. 118411.

40. Пат. 2593479 Российская Федерация. Способ получения пектина [Текст] / Черемушкин С.В., Михалева М.А., Галухин В.А.; заявитель и патентообладатель ООО «НПО «ПЕКТИН ПО-РУССКИ» – 2015121162/13; заявл. 03.06.2015; опубл. 10.08.2016.

41. Freitas C.M.P. Extraction of Pectin from Passion Fruit Peel / C.M.P. Freitas, R.C.S. Sousa, M.M.S. Dias, J.S.R. Coimbra // Food Engineering Reviews. – 2020. – Vol. 12. – P. 460-472.

42. Chandel V. Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications / V. Chandel, D. Biswas, S. Roy, D. Vaidya, A. Verma, A. Gupta // Foods. – 2022. – Vol. 11. – № 17. – P. 2683.

43. Ripoll C.S.S. Evaluation of sources and methods of pectin extraction from fruit and Vegetable wastes: A Systematic Literature Review (SLR) / C.S.S. Ripoll, G.A. Hincapié // Food Bioscience. – 2022. – Vol. 51. – P. 102278.

44. Belkheiri A. Extraction, Characterization, and Applications of Pectins from Plant By-Products / A. Belkheiri, A. Forouhar, A.V. Ursu, P. Dubessay, G. Pierre, C. Delattre, G. Djelveh, S. Abdelkafi, N. Hamdami, P. Michaud // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – P. 6596.

45. Делчев Н.Д. Экстракция пектиновых веществ из различных частей растения топинамбур (*Helianthus tuberosus L.*) / Н.Д. Делчев, П.П. Денев, И.Н. Панчев, Н.А. Кирчев // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 18. – № 7. – С. 48-50.

46. Горшкова Р.М. Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья: дис. докт. техн. наук: 02.00.04 / Горшкова Раиса Михайловна; Ин-т химии им. В.И. Никитина Акад. наук Республики Таджикистан. – Душанбе, 2016. – С. 370.

47. Краснова Ю.В. Разработка биотехнологий функциональных продуктов питания на основе пектин-сывороточных гелей: дис. канд. техн. наук: 05.18.07 / Краснова Юлия Валерьевна; МГУПП. – Москва, 2020. – С. 150.

48. Бодякина И.М. Потенциометрическое определение состава и степени этерификации молекул пектина / И.М. Бодякина, В.А. Багрянцев, В.В. Котов, АЛ. Лукин // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2012. – № 2. – С. 5-9.

49. Истомин А.В. Гигиенические аспекты использования пектина и пектиновых веществ в лечебно-профилактическом питании: пособие для врачей / А.В. Истомин, Т.Л. Пилат. – М.: 2009. – 44 с.

50. Саидова Р.С. Сорбционная активность пектиновых полисахаридов к ионам двухвалентных металлов: дис. канд. техн. наук: 02.00.04 / Саидова Рухшона Сафаровна; ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана». – Душанбе, 2021. – С. 124.

51. Тунакова Ю.А. Исследование эффективности биополимерных сорбентов на основе пектина для выведения избыточного содержания металлов из организма

/ Ю.А. Тунакова, Е.С. Мухаметшина, Ю.А. Шмакова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 8. – С. 234-236.

52. Elleuch M. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review / M. Elleuch, D. Bedigian, O. Roiseux, S. Besbes, C. Blecker, H. Attia // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 124. – P. 411-421.

53. Khedmat L. Recent advances in extracting pectin by single and combined ultrasound techniques: A review of techno-functional and bioactive health-promoting aspects / L. Khedmat, A. Izadi, V. Mofid, S.Y. Mojtahedi // Carbohydrate Polymers. – 2020. – Vol. 229. – P. 115474.

54. Донченко Л.В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов // М.: ДеЛи. – 2007. – 276 с.

55. Минзанова С.Т. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.И. Коновалов, А.Б. Выштакалюк, О.В. Цапаева, А.З. Миндубаев, Л.Г. Миронова, В.В. Зобов // Казань: Печать-Сервис-XXI век. – 2011. – 224 с.

56. Шелухина Н.П. Научные основы технологии пектина / Н.П. Шелухина // Фрунзе: Илим. – 1988. – 168 с.

57. Кочетков Н.К. Химия углеводов / Н.К. Кочетков, А.Ф. Бочков, Б.А. Дмитриев, А.И. Усов, О.С. Чижов, В.Н. Шибает // М.: Химия. – 1967. – 672 с.

58. Богус А.М. Теоретические и практические основы новых технологий получения пектина из растительного сырья с использованием физических процессов: дис. докт. техн. наук: 05.18.01 / Богус Александр Муссович; Кубанский государственный технологический университет. – Краснодар, 2006. – С. 233.

59. Masuelli M. Pectins - Extraction, Purification, Characterization and Applications / M. Masuelli, A. Surguchov // IntechOpen. – 2020. – P. 178.

60. Хатко З.Н. Влияние комбинирования пектиновых веществ на вязкость их водных растворов / З.Н. Хатко, С.А. Титов, А.А. Ашинова, Е.М. Колодина // Вестник ВГУИТ. – 2019. – Т. 81. – № 2. – С.133-138.

61. Никитчина Т.И. Исследование технологических свойств биохимически модифицированных пектиновых веществ / Т.И. Никитчина // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – Т. 2. – № 4. – С. 34-39.

62. Калайциди Л.Ю. Биохимическое обоснование и разработка технологии пектинов с заданными комплексообразующими свойствами из различных видов растительного сырья: дис. канд. техн. наук: 03.00.04 / Калайциди Лада Юрьевна; КубГАУ. – Краснодар, 1998. – С. 162.

63. Lara-Espinoza C. Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture / C. Lara-Espinoza, E. Carvajal-Millán, R. Balandrán-Quintana, Y. López-Franco, A. Rascón-Chu // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – № 4. – С. 942.

64. Sousa R.V.R.B. Hypoglycemic effect of new pectin isolated from *Passiflora glandulosa* Cav in alloxan-induced diabetic mice / R.V.R.B. Sousa, M.I.F. Guedes, M.M.M. Marques, D.A. Viana, I.N.G. da Silva, P.A.S. Rodrigues // *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. – 2015. – Vol. 4. – № 1. – P. 1571-1586.

65. Wicker L. Pectin as a bioactive polysaccharide – Extracting tailored function from less / L. Wicker, Y. Kim, M.-J. Kim, B. Thirkield, Z. Lin, J. Jung // *Food Hydrocolloids*. – 2014. – Vol. 42. – P. 251-259.

66. Maciel V. Electrostatic Self-Assembled Chitosan-Pectin Nano- and Microparticles for Insulin Delivery / V. Maciel, C. Yoshida, S. Pereira, F. Goycoolea, T. Franco // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – № 10. – P. 1707.

67. Rascón-Chu A. Electrosprayed Core Shell Composite Microbeads Based on Pectin-Arabinoxylans for Insulin Carrying: Aggregation and Size Dispersion Control / A. Rascón-Chu, J.A. Díaz-Baca, E. Carvajal-Millan, E. Pérez-López, A.T. Hotchkiss, H. González-Ríos, R. Balandrán-Quintana, A.C. Campa-Mada // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 2. – P. 108.

68. Gunness P. Mechanisms underlying the cholesterol-lowering properties of soluble dietary fibre polysaccharides / P. Gunness, M.J. Gidley // *Food Function*. – 2010. – Vol. 1. – № 2. – P. 149-155.

69. Theuwissen E. Water-soluble dietary fibers and cardiovascular disease / E. Theuwissen, R.P. Mensink // *Physiology & Behavior*. – 2008. – Vol. 94. – № 2. – P. 285-292.
70. Naqash F. Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin – A Review / F. Naqash, F.A. Masoodi, S.A. Rather, S.M. Wani, A. Gani // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 168. – P. 227-239.
71. Espinal-Ruiz M. Interaction of a Dietary Fiber (Pectin) with Gastrointestinal Components (Bile Salts, Calcium, and Lipase): A Calorimetry, Electrophoresis, and Turbidity Study / M. Espinal-Ruiz, F. Parada-Alfonso, L.-P. Restrepo-Sánchez, C.-E. Narváez-Cuenca, D.J. McClements // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 62. – № 52. – P. 12620-12630.
72. Gharibzahedi S.M.T. Ultrasound-microwave assisted extraction of pectin from fig (*Ficus carica* L.) skin: Optimization, characterization and bioactivity / S.M.T. Gharibzahedi, B. Smith, Y. Guo // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 222. – P. 114992.
73. Teng H. Chemical structure, antioxidant and anti-inflammatory activities of two novel pectin polysaccharides from purple passion fruit (*Passiflora edulia Sims*) peel / H. Teng, Z. He, X. Li, W. Shen, J. Wang, D. Zhao, H. Sun, X. Xu, C. Li, X. Zha // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Vol. 1264. – P. 133309.
74. Hu J. Ultrasonic extraction, antioxidant and anticancer activities of novel polysaccharides from Chuanxiong rhizome / J. Hu, X. Jia, X. Fang, P. Li, C. He, M. Chen // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – Vol. 85. – P. 277-284.
75. Liu J.-L. Optimisation of high-pressure ultrasonic-assisted extraction and antioxidant capacity of polysaccharides from the rhizome of *Ligusticum chuanxiong* / J.-L. Liu, S.-L. Zheng, Q.-J. Fan, J.-C. Yuan, S.-M. Yang, F.-L. Kong // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – Vol. 76. – P. 80-85.
76. Huang C. A pectic polysaccharide from *Ligusticum chuanxiong* promotes intestine antioxidant defense in aged mice / C. Huang, X. Cao, X. Chen, Y. Fu, Y. Zhu, Z. Chen, Q. Luo, L. Li, X. Song, R. Jia, Z. Yin, B. Feng, Y. Zou // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 174. – P. 915-922.

77. Zhai X. Optimization for pectinase-assisted extraction of polysaccharides from pomegranate peel with chemical composition and antioxidant activity / X. Zhai, C. Zhu, Y. Li, Y. Zhang, Z. Duan, X. Yang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Vol. 109. – P. 244-253.
78. Xu S.-Y. Ultrasonic-microwave assisted extraction, characterization and biological activity of pectin from jackfruit peel / S.-Y. Xu, J.-P. Liu, X. Huang, L.-P. Du, F.-L. Shi, R. Dong, X.-T. Huang, K. Zheng, L. Yang, K.-L. Cheong // *LWT - Food Science and Technology*. – 2018. – Vol. 90. – P. 577-582.
79. Delva L. Acerola (*Malpighia emarginata* DC): Production, Postharvest Handling, Nutrition, and Biological Activity / L. Delva, R.G. Schneider // *Food Reviews International*. – 2013. – Vol. 29. – № 2. – P. 107-126.
80. Düsman E. Radioprotective effect of the Barbados Cherry (*Malpighia glabra* L.) against radiopharmaceutical Iodine-131 in Wistar rats *in vivo* / E. Düsman, A.P. Berti, R.G. Mariucci, N.B. Lopes, L.T.D. Tonin, V.E.P. Vicentini // *BMC Complementary and Alternative Medicine*. – 2014. – Vol. 14. – P. 41.
81. Klosterhoff R.R. Structure and intracellular antioxidant activity of pectic polysaccharide from acerola (*Malpighia emarginata*) / R.R. Klosterhoff, J.M. Bark, N.M. Glänzel, M. Iacomini, G.R. Martinez, S.M.B. Winnischofer, L.M.C. Cordeiro // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Vol. 106. – P. 473-480.
82. Chen R. Optimization extraction, characterization and antioxidant activities of pectic polysaccharide from tangerine peels / R. Chen, C. Jin, Z. Tong, J. Lu, L. Tan, L. Tian, Q. Chang // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – Vol. 136. – P. 187-197.
83. Liu S. Optimization of pectin extraction and antioxidant activities from Jerusalem artichoke / S. Liu, X. Shi, L. Xu, Y. Yi // *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*. – 2016. – Vol. 34. – P. 372-381.
84. Лазарева Е.Б. Опыт и перспективы использования пектинов в лечебной практике / Е.Б. Лазарева, Д.Д. Меньшиков // *Антибиотики и Химиотерапия*. – 1999. – Т. 44. – № 2. – С. 37-40.
85. Потиевский Э.Г. Антибактериальное действие пектина в эксперименте и клинике / Э.Г. Потиевский, В.Н. Дроздов // Омск: ОмГМА. – 1997. – 96 с.

86. Запорожец Т.С. Антибактериальная и терапевтическая эффективность пектина из морской травы *Zostera* / Т.С. Запорожец, Н.Н. Беседнова, Г.П. Лямкин, Ю.Н. Лоевко, А.М. Попов // Антибиотики и Химиотерапия. – 1991. – Т. 36. – № 4. – С. 24-26.

87. Хатко З.Н. Влияние густоты посева микроорганизмов на антибактериальную активность пектиновых растворов / З.Н. Хатко, А.А. Ашинова // Научные труды КубГТУ. – 2016. – № 14. – С. 467-471.

88. Kutsyk R.V. Pilot research of antimicrobial characteristics of pectin-containing compositions for healing wounds after teeth extraction / R.V. Kutsyk, S.V. Kosenko, O.B. Haioshko // The Pharma Innovation Journal. – 2016. – Vol. 5. – № 5. – P. 70-75.

89. Селянская Н.А. Активность пектина в отношении биоплёнок холерных вибрионов / Н.А. Селянская, Л.А. Егиазарян, С.Н. Головин, Э.Г. Потиевский, Л.М. Веркина, Н.Г. Железняк // Антибиотики и Химиотерапия. – 2017. – Т. 62. – № 1-2. – С. 20-24.

90. Потиевский Э.Г. Применение пектина в комплексной терапии острых кишечных инфекций у детей раннего возраста / Э.Г. Потиевский, В.Н. Дроздов, Е.И. Краснова, М.Д. Орлов, Ю.Н. Макиенко, Ю.Б. Белан, Т.В. Горлачева, Е.Ф. Лобова, Н.Н. Галимуллина, Н.Н. Бешевец / Детские инфекции. – 2012. – Т. 11. – № 4. – С. 64-67.

91. Chen J. Pectin Modifications: A Review / J. Chen, W. Liu, C.-M. Liu, T. Li, R.-H. Liang, S.-J. Luo // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2015. – Vol. 55 – № 12. – P. 1684-1698.

92. Kohn R. Binding of calcium ions to acetyl derivatives of pectin / R. Kohn, I. Furda // Collection of Czechoslovak Chemical Communications – 1968. – Vol. 42. – P. 731-744.

93. Kohn R. Dissociation of acetyl derivatives of pectic acid and intramolecular binding of calcium ions to those substances / R. Kohn, A. Malovíková // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1978. – Vol. 43. – P. 1709-1719.

94. Renard C. Acetylation and methylation of homogalacturonans 2: effect on ion-binding properties and conformations / C. Renard, M. Jarvis // *Carbohydrate Polymers*. – 1999. – Vol. 39. – P. 209-216.
95. Leroux J. Emulsion stabilizing properties of pectin / J. Leroux, V. Langendorff, G. Schick, V. Vaishnav, J. Mazoyer // *Food Hydrocolloids*. – 2003. – Vol. 17. – P. 455-462.
96. Monfregola L. Physical and water sorption properties of chemically modified pectin with an environmentally friendly process / L. Monfregola, V. Bugatti, P. Amodeo, S.D. Luca, V. Vittoria // *Biomacromolecules*. – 2011. – Vol. 12. – P. 2311-2318.
97. Munjeri O. Hydrogel beads based on amidated pectins for colonspecific drug delivery: the role of chitosan in modifying drug release / O. Munjeri, J. Collett, J. Fell // *Journal of Controlled Release*. – 1997. – Vol. 46. – P. 273-278.
98. Musabayane C. Orally administered, insulinloaded amidated pectin hydrogel beads sustain plasma concentrations of insulin in streptozotocin-diabetic rats / C. Musabayane, O. Munjeri, P. Bwititi, E. Osim // *Journal of Endocrinology*. – 2000. – Vol. 164. – P. 1-6.
99. Sharma R. Thiolated pectin: Synthesis, characterization and evaluation as a mucoadhesive polymer / R. Sharma, M. Ahuja // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 85. – P. 658-663.
100. Sharma R. Thiolated pectin nanoparticles: preparation, characterization and ex vivo corneal permeation study / R. Sharma, M. Ahuja, H. Kaur // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 87. – P. 1606-1610.
101. Fan L. Synthesis and anticoagulant activity of pectin sulfates / L. Fan, S. Gao, L. Wang, P. Wu, M. Cao, H. Zheng, W. Xie, J. Zhou // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 124. – P. 2171-2178.
102. Maas N.C. Sulfation pattern of citrus pectin and its carboxy-reduced derivatives: influence on anticoagulant and antithrombotic effects / N.C. Maas, A.H. Gracher, G.L. Sasaki, P.A. Gorin, M. Iacomini, T.R. Cipriani // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 89. – № 4. – P. 1081-1087.

103. Витязев Ф.В. Синтез сульфатированных пектинов и их антикоагулянтная активность / Ф.В. Витязев, В.В. Головченко, О.А. Патова, Н.Н. Дрозд, В.А. Макаров, А.С. Шашков, Ю.С. Оводов // Биохимия. – 2010. – Т. 75. – № 6. – С. 857-867.

104. Baе I.Y. Effect of sulfation on the physicochemical and biological properties of citrus pectins / I.Y. Baе, Y.N. Joe, H.J. Rha, S. Lee, S.H. Yoo, H.G. Lee // Food Hydrocolloids. – 2009. – Vol. 23. – P. 1980-1983.

105. Хожаенко Е.В. Разработка метода стандартизации низкомолекулярных пектинов / Е.В. Хожаенко, Р.Ю. Хотимченко, В.В. Ковалев, Е.А. Подкорытова, М.Ю. Хотимченко // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2014. – № 2. – С. 83-87.

106. Pant S. Commercialization and Biomedical Applications of Pectin and Its Formulation in Pharmaceutical Drug Delivery System / S. Pant, R. Malviya, P. Sharma // Drug Delivery Letters. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 9-18.

107. Kumar K.V. Design and Evaluation of Stomach-Specific Drug Delivery of Domperidone using Floating Pectin Beads / K.V. Kumar, P.S. Choudary, B. Ajaykumar // International Journal of Drug Development & Research. – 2013. – Vol. 5. – № 1. – P. 219-228.

108. Neufeld L. Pectin-chitosan physical hydrogels as potential drug delivery vehicles / L. Neufeld, H. Bianco-Peled // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – Vol. 101. – P. 852-861.

109. Minzanova S.T. Complexes of pectin polysaccharide with acetylsalicylic acid / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, A.B. Vyshtakalyuk, O.V. Tsepaeva, L.G. Mironova, I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, A.T. Gubaidullin // Doklady Chemistry. – 2013. – Vol. 452. – P. 230-233.

110. Минзанова С.Т. Получение, состав и физико-химические свойства комплексов пектина с ибупрофеном / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунков, В.А. Милюков, Л.Г. Миронова, А.В. Хабибуллина, Д.М. Архипова, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, В.Ф. Миронов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 491. – № 1. – С. 49-54.

111. Минзанова С.Т. Комплексы цитрусового пектина с нифедипином: получение и физико-химические свойства / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунков, А.В. Хабибуллина, Д.М. Архипова, Л.Г. Миронова, А.Р. Хаматгалимов, В.А. Милюков, В.Ф. Миронов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2023. – Т. 508. – № 1. – С. 103-110.

112. Чекунков Е.В. Новые комплексы полигалактуроната натрия с противомикробным препаратом «Амоксициллин» / Е.В. Чекунков, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, В.А. Милюков // II Всероссийская научно-практическая конференция «Перспективные направления медицины будущего». – Дубна. – 2022. – С. 61-62.

113. Чекунков Е.В. Комплексы пектина с тетрациклином: получение и исследование физико-химических, биологических и токсикологических свойств / Е.В. Чекунков, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, О.А. Ленина, В.А. Милюков // Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых. – Киров. – 2022. – С. 232.

114. Донченко Л.В. Исследование комплексообразующей способности пектина, полученного из корзинок подсолнечника / Л.В. Донченко, И.В. Соболев // I конференция Северо-Кавказского региона «Современные достижения биотехнологии». – Ставрополь. – 1995. – С. 21.

115. Мамедов Э.И. Металлокомпозитные материалы на основе пектиновых полисахаридов / Э.И. Мамедов, Е.Н. Калмыкова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2024. – Т. 68. – № 94. – С. 53-59.

116. Сагитова А.Ф. Сорбционные свойства новых материалов на основе яблочного пектина, модифицированного салициловой, антралиловой, 5-аминосалициловой, никотиновой кислотами по отношению к ионам переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) и йоду: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Сагитова Алина Фаиловна; Башкирский государственный университет. – Уфа, 2021. – С. 141.

117. Миронов В.Ф. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов / В.Ф. Миронов, А.Н.

Карасева, О.В. Цепаева, А.Б. Выштакалюк, С.Т. Минзанова, В.И. Морозов, В.В. Карлин, Э.Р. Юнусов, А.З. Миндубаев // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. – № 3. – С. 45-50.

118. Карасева А.Н. Полиметаллокомплексы пектиновых полисахаридов и их биологическая активность / А.Н. Карасева, В.Ф. Миронов, О.В. Цепаева, А.Б. Выштакалюк, С.Т. Минзанова, В.В. Карлин, А.З. Миндубаев // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5. – № 1. – С. 33-35.

119. Миронов В.Ф. Водорастворимые цинк- и никельсодержащие металлокомплексы пектиновых полисахаридов. биологическая активность цинковых металлокомплексов / В.Ф. Миронов, А.Н. Карасева, А.Б. Выштакалюк, С.Т. Минзанова, В.В. Карлин, И.Г. Мустафин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5. – № 3. – С. 36-38.

120. Minzanova S.T. Complexation of pectin with macro- and microelements. Antianemic activity of Na, Fe and Na, Ca, Fe complexes / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, A.B. Vyshtakalyuk, O.V. Tsepaeva, L.G. Mironova, A.Z. Mindubaev, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, V.A. Milyukov // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 134. – P. 524-533.

121. Минзанова С.Т. Новая фармакологическая композиция на основе водорастворимых пектиновых металлокомплексов, стимулирующая процесс кроветворения / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунков, А.В. Хабибуллина, А.Б. Выштакалюк, К.В. Холин, Л.Г. Миронова, Г.Р. Низамеева, А.Р. Хаматгалимов, И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, В.А. Милуков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 9. – С. 2263-2277.

122. Minzanova S.T. Synthesis, properties, and antimicrobial activity of pectin complexes with cobalt and nickel / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, L.G. Mironova, I.R. Nizameev, K.V. Kholin, A.D. Voloshina, N.V. Kulik, N.G. Nazarov, V.A. Milyukov // Chemistry of Natural Compounds. – 2016. – Vol. 52. – № 1. – P. 26-31.

123. Minzanova S.T. New metal complexes of citrus pectin with magnesium ions: synthesis, properties, and immunomodulatory activity / S.T. Minzanova, V.F. Mironov,

A.V. Khabibullina, D.M. Arkhipova, L.G. Mironova, A.V. Nemtarev, A.B. Vyshtakalyuk, E.V. Chekunkov, K.V. Kholin, I.R. Nizameev, V.A. Milyukov // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Vol. 70. – № 3. – P. 433-443.

124. Губайдуллина Г.А. Новые данные об антимикробной активности смешанных полигалактуронатов натрия/серебра / Г.А. Губайдуллина, А.В. Халиков, А.В. Немтарев, Т.И. Абдуллин, С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов // Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых. – Киров. – 2022. – С. 47.

125. Минзанова С.Т. Натрий-, кобальт-полигалактуронат: синтез и оценка цитотоксичности / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунков, Л.Г. Миронова, А.П. Любина, А.С. Сапунова, А.Д. Волошина, В.А. Милюков // Фундаментальная гликобиология-2023: материалы VI Всероссийской конференции. – Мурманск. – 2023. – С. 37.

126. Минзанова С.Т. Противоопухолевая активность кобальтсодержащих комплексов полигалактуронатов калия и натрия и фармакологической композиции на их основе / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунков, А.Д. Волошина, Л.Г. Миронова, А.В. Хабибуллина, В.А. Милюков, В.Ф. Миронов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2024. – Т. 515. – № 1. – С. 36-44.

127. Мударисова Р.Х. Металлокомплексы низкометоксилированных пектинов с ионами меди (II) / Р.Х. Мударисова, О.С. Куковинец, С.В. Колесов, А.Б. Глазырин // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 40-46.

128. Михеева Л.А. Выделение пектина из растительного сырья и изучение его некоторых химических свойств / Л.А. Михеева, А.В. Тры // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2013. – № 2. – С. 53-56.

129. Мамедов Э.И. Синтез и исследование композитных материалов на основе яблочного пектина и катионов меди / Э.И. Мамедов, В.А. Кольцов, Е.Н. Калмыкова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2023. – Т. 85. – № 2 (96). – С. 247-255.

130. Мамедов Э.И. Синтез и исследование композитных материалов на основе тыквенного пектина и катионов меди / Э.И. Мамедов, В.А. Кольцов, Е.Н. Калмыкова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 6 (52). – С. 3-12.

131. Krishna Rao K.S.V. A Green Approach to Synthesize Silver Nanoparticles from Natural Polymer for Biomedical Application / K.S.V. Krishna Rao, P. Ramasubba Reddy, K. Madusudhana Rao, S. Pradeep Kumar // Indian Journal of Advances in Chemical Science. – 2015. – Vol. 3. – P. 340-344.

132. Ghorab M. Incorporation of silver nanoparticles with natural polymers using biotechnological and gamma irradiation processes / M. Ghorab, A. El-Batal, A. Hanora, F. Mosalam // British Biotechnology Journal. – 2016. – Vol. 16. – P. 1-25.

133. Shankar S. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties / S. Shankar, N. Tanomrod, S. Rawdkuen, J.-W. Rhim // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 92. – P. 842-849.

134. Pallavicini P. Silver nanoparticles synthesized and coated with pectin: An ideal compromise for anti-bacterial and anti-biofilm action combined with wound-healing properties / P. Pallavicini, C.R. Arciola, F. Bertoglio, S. Curtosi, G. Dacarro, A. D'Agostino, F. Ferrari, D. Merli, C. Milanese, S. Rossi, A. Taglietti, M. Tenci, L. Visai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – Vol. 498. – P. 271-281.

135. Hileuskaya K.S. Green approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: Physico-chemical characterization and antibacterial activity / K.S. Hileuskaya, A.I. Ladutska, V.I. Kulikouskaya, A. Kraskouski, G.I. Novik, I.V. Kozerozhets, A. Kozlovskiy, V.E. Agabekov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 585. – P. 124141.

136. Devendiran R.M. Green synthesis of folic acid-conjugated gold nanoparticles with pectin as reducing/stabilizing agent for cancer theranostics / R.M. Devendiran, S. Chinnaiyan, N.K. Yadav, G.K. Moorthy, G. Ramanathan, S. Singaravelu, U.T. Sivagnanam, P.T. Perumal // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – №. 35. – P. 29757-29768.

137. Borker S. Engineering of pectin capped gold nanoparticles for delivery of doxorubicin to hepatocarcinoma cells: an insight into mechanism of cellular uptake / S.

Borker, V. Pokharkar // *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. – 2018. – Vol. 46. – P. 1-10.

138. Chen R. The influence of pH and monovalent ions on the gelation of pectin from the fruit seeds of the creeping fig plant / R. Chen, I. Ratcliffe, P.A. Williams, S. Luo, J. Chen, C. Liu // *Food Hydrocolloids*. – 2020. – Vol. 111. – P. 106219.

139. Wang H. Unexpected gelation behavior of citrus pectin induced by monovalent cations under alkaline conditions / H. Wang, L. Wan, D. Chen, X. Guo, F. Liu, S. Pan // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 212. – P. 51-58.

140. Jonassen H. Preparation of Ionically Cross-Linked Pectin Nanoparticles in the Presence of Chlorides of Divalent and Monovalent Cations / H. Jonassen, A. Treves, A.-L. Kjøniksen, G. Smistad, M. Hiorth // *Biomacromolecules*. – 2013. – Vol. 14. – P. 3523-3531.

141. Ström A. Rheological characterization of acid pectin samples in the absence and presence of monovalent ions / A. Ström, E. Schuster, S.M. Goh // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 113. – P. 336-343.

142. Yoo S.-H. Monovalent Salt-Induced Gelation of Enzymatically Deesterified Pectin / S.-H. Yoo, M.L. Fishman, B.J. Savary, A.T. Hotchkiss // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51. – P. 7410-7417.

143. Grant G.T. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model / G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J. Smith, D. Thom // *FEBS Letters*. – 1973. – Vol. 32. – P. 195-198.

144. Chaichi M. Water resistance and mechanical properties of low methoxy-pectin nanocomposite film responses to interactions of  $\text{Ca}^{2+}$  ions and glycerol concentrations as crosslinking agents / M. Chaichi, F. Badii, A. Mohammadi, M. Hashemi // *Food Chemistry*. – 2019. – Vol. 293. – P. 429-437.

145. Li D.-Q. Pectin gels cross-linked by  $\text{Ca}^{2+}$ : An efficient material for methylene blue removal / D.-Q. Li, J. Wang, Z.-G. Guo, J. Li, J. Shuai // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 238. – P. 36-42.

146. Huang T. Preparation and characterization of deacetylated konjac glucomannan/pectin composite films crosslinked with calcium hydroxide / T. Huang, Y. Qin, M. Li, S. Gao, C. Shen // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – Vol. 29. – P. 238.
147. John J. Morphology control and ionic crosslinking of pectin domains to enhance the toughness of solvent cast PVA/pectin blends / J. John, A.P. Deshpande, S. Varughese // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138. – P. 50360.
148. Fraeye I. Influence of pectin structure on texture of pectin–calcium gels / I. Fraeye, I. Colle, E. Vandevenne, T. Duvetter, S.V. Buggenhout, P. Moldenaers, A.V. Loey, M. Hendrickx // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2010. – Vol. 11. – P. 401-409.
149. Ngouémazong D.E. Effect of debranching on the rheological properties of  $\text{Ca}^{2+}$ –pectin gels / D.E. Ngouémazong, G. Kabuye, I. Fraeye, R. Cardinaels, A. V. Loey, P. Moldenaers, M. Hendrickx // *Food Hydrocolloids*. – 2012. – Vol. 26. – № 1. – P. 44-53.
150. Yang X. Low methoxyl pectin gelation under alkaline conditions and its rheological properties: Using NaOH as a pH regulator / X. Yang, T. Nisar, D. Liang, Y. Hou, L. Sun, Y. Guo // *Food Hydrocolloids*. – 2018. – Vol. 79. – P. 560-571.
151. Capel F. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin / F. Capel, T. Nicolai, D. Durand, P. Boulenger, V. Langendorff // *Food Hydrocolloids*. – 2006. – Vol. 20. – № 6. – P. 901-907.
152. Yuliarti O. Influence of pH, pectin and Ca concentration on gelation properties of low-methoxyl pectin extracted from *Cyclea barbata* Miers / O. Yuliarti, A.L.S. Hoon, S.Y. Chong // *Food Structure*. – 2017. – Vol. 11. – P. 16-23.
153. Gołebiowski A. Molecular parameters of low methoxylated pectin affected by gelation with copper and cadmium cations / A. Gołebiowski, T. Kowalkowski, B. Buszewski // *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. – 2020. – Vol. 21. – P. 100211.
154. Das S. Design of a pectinbased microparticle formulation using zinc ions as the crosslinking agent and glutaraldehyde as the hardening agent for colonic-specific delivery of resveratrol: In vitro and in vivo evaluations / S. Das, K.-Y. Ng, P.C. Ho // *Journal of Drug Targeting*. – 2011. – Vol. 19. – P. 446-457.

155. Tkalec G. PH sensitive mesoporous materials for immediate or controlled release of NSAID / G. Tkalec, Ž. Knez, Z. Novak // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 224. – P. 190-200.

156. Nešić A. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity / A. Nešić, A. Onjia, S. Davidović, S. Dimitrijević, M.E. Errico, G. Santagata, M. Malinconico // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 157. – P. 981-990.

157. Assifaoui A. Structural behaviour differences in low methoxy pectin solutions in the presence of divalent cations ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ): A process driven by the binding mechanism of the cation with the galacturonate unit / A. Assifaoui, A. Lerbret, H.T.D. Uyen, F. Neiers, O. Chambin, C. Loupiac, F. Cousin // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 11. – P. 551- 560.

158. Huynh U.T.D. Binding of Divalent Cations to Polygalacturonate: A Mechanism Driven by the Hydration Water / U.T.D. Huynh, A. Lerbret, F. Neiers, O. Chambin, A. Assifaoui // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – Vol. 120. – P. 1021-1032.

159. Minzanova S.T. Synthesis and physicochemical properties of antianemic iron and calcium complexes with sodium polygalacturonate / S.T. Minzanova, A.R. Khamatgalimov, I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, L.G. Mironova, M.K. Kadirov, A.B. Vyshtakalyuk, V.A. Milyukov, V.F. Mironov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – Vol. 467. – № 2. – P. 45-48.

160. Minzanova S.T. Synthesis, properties, and antianemic activity of new metal complexes of sodium pectinate with iron and calcium / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, L.G. Mironova, A.V. Nemtarev, A.B. Vyshtakalyuk, K.V. Kholin, G.R. Nizameeva, V.A. Milyukov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – Vol. 68. – № 1. – P. 48-54.

161. Минзанова С.Т. Синтез и физико-химические свойства противоанемических комплексов железа и кальция с полигалактуронатом натрия / С.Т. Минзанова, А.Р. Хаматгалимов, И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Л.Г.

Миронова, М.К. Кадилов, А.Б. Выштакалюк, В.А. Милуков, В.Ф. Миронов // Доклады академии наук. – 2016. – Vol. 467. – № 4. – P. 431-435.

162. Минзанова С.Т. Получение новых металлокомплексов пектината натрия с ионами кобальта и никеля и их антимикробная активность / С.Т. Минзанова, Д.М. Архипова, А.В. Хабибуллина, Л.Г. Миронова, А.Д. Волошина, А.С. Сапунова, Н.В. Кулик, В.А. Милуков, В.Ф. Миронов // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 487. – № 5. – С. 511-514.

163. Xuemei M. Synthesis and Characterization of a Novel Apple Pectin–Fe(III) Complex / M. Xuemei, J. Jing, J. Yu, J. Wang, H. Zhu, Z. Hu // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 2. – P. 1391-1399.

164. Михеева Л.А. Изучение комплексообразующей способности пектина по отношению к меди и свинцу / Л.А. Михеева, М.А. Февралева, Г.Т. Брынских, А.В. Тры // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2017. – № 2. – С. 111-116.

165. Мударисова Р.Х. Комплексообразование яблочного пектина, модифицированного фармакофорами, с катионами марганца (II) в водных растворах / Р.Х. Мударисова, А.Ф. Сагитова, О.С. Куковинец // Химия растительного сырья. – 2020. – № 1. – С. 25-32.

166. Мамедов Э.И. Физико-химические и биологические свойства тыквенного пектина / Э.И. Мамедов, В.А. Кольцов, Ю.В. Родионов, Г.В. Рыбин, Е.Н. Калмыкова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 5 (51). – С. 37-45.

167. Калач А.В. Применение зонного капиллярного электрофореза для определения сапонинов в водных растворах / А.В. Калач, А.И. Ситников, Н.Ю. Страшила, В.Ф. Селеменев // Химия растительного сырья. – 2006. – № 4. – С. 39-43.

168. Кадырова Р.Г. Органическая химия. Качественный функциональный анализ производных углеводов: лабораторный практикум / Р.Г. Кадырова. – Казань: КГЭУ. – 2014. – 83 с.

169. Митишев А.В. Идентификация и количественное определение флавоноидов в биомассе хлореллы (*Chlorella vulgaris* IPPAS c-2019) / А.В. Митишев,

Е.Е. Курдюков, Е.Ф. Семенова, А.С. Феднина, А.И. Евтушенко // Вестник Смоленской государственной медицинской академии. – 2023. – Т. 22. – № 3. – С. 193-199.

170. Орлова А.А. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье / А.А. Орлова, М.Н. Повыдыш // Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 29-45.

171. Шубаков А.А. Выделение и очистка полигалактуроназ *Aspergillus niger* и *Penicillium dierckxii* / А.А. Шубаков, А.Г. Донцов, Т.И. Челпанова, Е.А. Елькина // Химия растительного сырья. – 2008. – № 4. – С.119-124.

172. Bayar N. Ultrasonic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal: Optimization of experimental conditions and evaluation of chemical and functional properties / N. Bayar, T. Bouallegue, M. Achour, M. Kriaa, A. Bougatef, R. Kammoun // Food Chemistry. – 2017. – Vol. 235. – P. 275-282.

173. Nguyen H.D.H. Properties of Pectin Extracted from Vietnamese Mango Peels / H.D.H. Nguyen, H.V.H. Nguyen, G.P. Savage // Foods. – 2019. – Vol. 8. – P. 629.

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

175. Shi M.-J. Carboxymethylated degraded polysaccharides from *Enteromorpha prolifera*: Preparation and in vitro antioxidant activity / M.-J. Shi, X. Wei, J. Xu, B.-J. Chen, D.-Y. Zhao, S. Cui, T. Zhou // Food Chemistry. – 2017. – Vol. 215. – P. 76-83.

176. ГОСТ 34128-2017. Продукция соковая. Рефрактометрический метод определения массовой доли растворимых сухих веществ. – М.: Стандартинформ, 2019. – 8 с.

177. ГОСТ 34127-2017. Продукция соковая. Определение титруемой кислотности методом потенциометрического титрования. – М.: Стандартинформ, 2019. – 8 с.

178. ГОСТ 26188-84. Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Метод определения рН. – М.: Стандартинформ, 2010. – 3 с.

179. ГОСТ 8756.10-70. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения содержания мякоти. – М.: Стандартинформ, 2010. – 2 с.

180. ГОСТ 13496.6-2017. Комбикорма. Метод выделения микроскопических грибов. – М.: Стандартинформ, 2019. – 12 с.

181. ГОСТ 31674-2012. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения общей токсичности. – М.: Стандартинформ, 2010. – 30 с.

182. Злобин А.А. Состав и свойства пектиновых полисахаридов шрота шиповника / А.А. Злобин, Н.А. Жуков, Р.Г. Оводова, С.В. Попов // Химия растительного сырья. – 2007. – № 4. – С. 91-94.

183. Пат. 2636764 Российская Федерация. Способ получения суммы пектиновых полисахаридов из сухого растительного сырья [Текст] / Головченко В.В., Патова О.А., Оводова Р.Г., Витязев Ф.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – 2016115459; заявл. 20.04.2016; опубл. 28.11.2017.

184. Ma X. Optimization of sunflower head pectin extraction by ammonium oxalate and the effect of drying conditions on properties / X. Ma, J. Yu, J. Jing, Q. Zhao, L. Ren, Z. Hu // Scientific reports. – 2021. – Vol. 11. – P. 10616.

185. Корбанова А.И. Свинец и его действие на организм / А.И. Корбанова, Н.С. Сорокина, Н.Н. Молодкина и др. // Медицина труда и промышленная экология. – 2001. – № 5. – С. 29-34.

186. Мыкоц Л.П. Определение кинетики сорбции катиона металла пектином из цитрусовых / Л.П. Мыкоц, Н.А. Туховская, С.Н. Бондарь // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 6. – С. 55-57.

187. Мыкоц Л.П. Изучение сорбционной способности пектина, выделенного из плодов калины обыкновенной по отношению к ионам свинца / Л.П. Мыкоц, Н.А.

Романцова, А.В. Гущина // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 3-1. – С. 197-200.

188. Бжихатлова М.А. Исследование сорбционной способности природных сорбентов, выделенных из кампсиса укореняющегося / М.А. Бжихатлова, Л.П. Мыкоц, Н.А. Туховская, О.А. Андреева // *Химия растительного сырья*. – 2021. – № 1. – С. 71-78.

189. Popov S. Effect of Cross-Linking Cations on In Vitro Biocompatibility of Apple Pectin Gel Beads / S. Popov, N. Paderin, E. Chistiakova, D. Ptashkin, P.A. Markov // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23. – P. 14789.

190. Осовская И.И., Антонова В.С. Вязкость растворов полимеров: учебное пособие. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 62 с.

191. Banerjee R. Structure and drug delivery relationship of acidic polysaccharides: A review / R. Banerjee, K.J. Kumar, J.F. Kennedy // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 243. – P. 125092.

192. Xu Z. Solubility of Polysaccharides / Z. Xu // *IntechOpen*. – 2017. – P. 138.

193. Рубина М.С. Металлосодержащие композиты на основе хитозана и целлюлозы: новые методы получения, структура и возможности применения: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Рубина Маргарита Сергеевна; ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. – Москва, 2020. – С. 149.

194. Николаев А.А. Хитозан-цинковые металлокомплексы и их антибактериальная активность / А.А. Николаев, М.Н. Курасова, А.С. Критченков // *Химические проблемы современности 2024: сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – Донецк. – 2024. – С. 153-156.

195. Пастух С.А. Сорбционные свойства пектинов, полученных из картофельного сырья / С.А. Пастух, Е.В. Грабовская, В.В. Литвяк // *Пищевая промышленность: Наука и Технологии*. – 2016. – № 3. – С. 78-85.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«РЕПЛАНЕТ»

ОКПД2 20.59.99

ОКС 13.030.01

**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный директор

ООО «РЕПЛАНЕТ»

\_\_\_\_\_ / В.С. Бугаёв

«04» марта 2025 г.



**Получение пектинового комплекса с катионами меди**

Лабораторный регламент

**ЛР 20.59.99-001-76353675-2025**

(введен впервые)

Дата введения в действие – «04» марта 2025 г.

**РАЗРАБОТАН**

Мамедов Э.И.

Калмыкова Е.Н.

2025 г.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РЕПЛАНЕТ»  
(ООО «РЕПЛАНЕТ»)

---

Код ОКПД2:10.89.15.129

ОКС 71.100.70

Утверждаю:  
Генеральный директор

Бугаев В. С.



4 марта 2025г.

**ПЕКТИНОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ.**

Технические условия  
**ТУ10.89.15-002-76353675-2025**  
(вводятся впервые).

Дата введения в действия:  
2025-03-04

Разработано:  
Мамедов Э.И.  
Калмыкова Е.Н.

---

Липецкая область  
2025г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В



**REPLANET LLC**

**ПРОДУКЦИЯ МИРОВОГО УРОВНЯ**

Общество с ограниченной ответственностью

«РЕПЛАНЕТ»

ИНН 4823081740, КПП 482301001

398017, Липецкая область, г. Липецк, ул. Ковалева,  
влд. 128

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ООО «РЕПЛАНЕТ»  
Бугаев В.С.



«04» марта 2025 г.

«04» марта 2025 г. № 1-80 исх

**АКТ**

о внедрении результатов диссертационной работы  
Мамедова Элмаддина Исаевича на тему  
«Разработка металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов  
различной природы»

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Мамедова Э.И. на тему «Разработка металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы» использованы для расширения ассортимента выпускаемой продукции: пектинов из разных природных источников (яблочного, тыквенного и др.) и металлокомплексов на их основе в качестве компонентов для создания новых видов пищевых продуктов и косметических средств.

Тыквенный пектин, характеризующийся низкой степенью этерификации и высокой комплексообразующей способностью, перспективен в качестве матрикса для создания материалов с заданными свойствами.

Комплексы тыквенного пектина с катионами меди, показавшие фунгицидную активность в отношении *Penicillium sp.*, могут быть использованы для применения в косметологии в качестве компонентов кремов, мазей, гелей, пластырей с противогрибковым эффектом.

**КОНТАКТЫ**



[info@replanetllc.ru](mailto:info@replanetllc.ru)



[www.replanetllc.ru](http://www.replanetllc.ru)



г. Липецк, ул. Ковалева, влд. 128