

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу  
Мамедова Элмаддина Исаевича на тему: «Разработка  
металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов  
различной природы», представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология**

Диссертационная работа Мамедова Э.И. посвящена изучению процесса комплексообразования яблочных, цитрусовых и тыквенных пектиновых полисахаридов с ионами цинка, меди, железа и магния, а также изучению физико-химических свойств полученных металлокомплексов и функциональных пищевых продуктов с их включением.

**Актуальность и важность темы исследования.** Биополимеры, в том числе пектиновые полисахариды, а также комплексы на основе пектина и его производных, давно приобрели широкую известность в качестве компонентов, применяющихся в различных отраслях промышленности. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам они востребованы не только в пищевой промышленности, как ингредиенты для функционального питания, но и в медицине и фармацевтике, как незаменимые компоненты медицинских изделий, натуральные сорбенты и нативные матрицы для инкапсуляции лекарственных веществ.

Одним из наиболее важных свойств пектиновых полисахаридов является их способность к созданию прочных комплексов с ионами тяжелых металлов, радионуклидами и токсинами, что обуславливает их традиционное применение в качестве эффективных сорбентов, в том числе при острой интоксикации.

В последнее время возрос интерес к изучению процессов комплексообразования пектина с биогенными металлами не только в целях получения новых данных о способах синтеза и свойствах металлокомплексов, но и в связи с поиском путей получения новых эффективных биологически активных веществ. Установлено, что комплексообразование пектина с металлами повышает их терапевтическую активность, снижает токсичность, придает новые специфические свойства, обусловленные синергизмом действия металла и комплексообразователя. Комплексы пектиновых веществ с биогенными металлами являются веществами, обладающими как собственной биологической активностью, так и перспективной основой для создания систем адресной доставки лекарственных веществ контролируемого высвобождения.

Особый интерес представляет изучение потенциально перспективных сырьевых источников, например, плодов тыквы, для получения пектиновых веществ с высокими комплексообразующими свойствами. Физико-химические параметры, структура и конформация тыквенного пектина до сих пор малоизучены. В литературе отсутствуют однозначные данные о взаимосвязи структура пектиновых полисахаридов – свойства комплексов на



их основе. Это определяет **основную цель, научную и практическую значимость** диссертационной работы Мамедова Э.И.

Диссертационная работа Мамедова Э.И. является продолжением систематических исследований изучения структурных особенностей пектиновых макромолекул различного происхождения, проводимых одной из старейших пектиновых научных школ, основанной академиком Юрием Семеновичем Оводовым, под руководством его ученицы – доктора химических наук Елены Николаевны Калмыковой, что подтверждает высокую **степень разработанности темы.**

Работа охватывает полный жизненный цикл объекта исследования: получение пектиновых полисахаридов, изучение их физико-химических свойств, практическое применение полученных веществ.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, достаточно высока и подкреплена объемом экспериментальных данных; критическим анализом существующей по данному вопросу зарубежной и отечественной литературы; использованием современных представлений о структуре и свойствах пектиновых полисахаридов и их химических превращениях; применением современных методов физико-химического и микробиологического анализа; оптимальной организацией и личным выполнением лабораторных исследований.

Хорошо согласуемые между собой результаты работы являются базисом решения актуальной проблемы, имеющей важное как научное, так и прикладное значение и **соответствуют поставленным в исследовании целям и задачам диссертационной работы.**

**Достоверность результатов работы обеспечивается:**

- использованием хорошо зарекомендовавших себя физико-химических методов исследования растительных полисахаридов по отработанным методикам;
- использованием взаимодополняющих современных методов исследования, таких как вискозиметрия, спектрофотометрический, комплексонометрический анализ, ИК-спектроскопия и др.
- хорошей корреляцией результатов экспериментов автора с имеющимися в литературе данными.

**Новизна полученных результатов.**

Научная новизна диссертационной работы Мамедова Э.И. заключается в том, что

- **впервые** выявлена взаимосвязь структуры низкомолекулярных пектиновых полисахаридов и свойств металлокомплексов на их основе;
- **впервые** получены металлокомплексы на основе низкомолекулярных тыквенных пектиновых полисахаридов (ММ=7,2 кДа, стр. 87);



- установлена выраженная биологическая активность тыквенных пектиновых полисахаридов и металлокомплексов на их основе (антиоксидантная, противогрибковая);

- предложен новый подход, заключающийся в использовании метода ИК-спектроскопии для оценки степени включения катионов металлов в состав пектиновой матрицы по величине сигнала свободных карбоксильных групп исходных пектинов и полученных комплексов.

### **Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов.**

Теоретическая значимость диссертационной работы Мамедова Э.И. состоит в выявлении взаимосвязи «структура-свойства» низкомолекулярных пектиновых полисахаридов и комплексов на их основе.

Практическая значимость работы состоит в разработке рекомендаций по практическому использованию тыквенного пектина в качестве природного нетоксичного консерванта в пищевой промышленности, а также в косметологии в качестве компонентов кремов, мазей, гелей, пластырей с противогрибковым эффектом.

Полученные результаты могут являться основой для разработки новых технологий получения низкомолекулярных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе.

### **Оценка содержания диссертации, её завершенность**

Диссертационная работа Мамедова Э.И. написана в классическом стиле и представляет собой рукопись объёмом 140 страниц, состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы (197 источников) и приложений, в которых представлены Лабораторный регламент на получение пектинового комплекса с катионами меди и Технические условия на пектиновые металлокомплексы, а также акт о внедрении результатов диссертационной работы. Работа иллюстрирована 25 рисунками и 22 таблицами.

**Во введении** содержится обоснование актуальности темы диссертации, цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту. Сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** изложены содержащиеся в первоисточниках сведения о строении пектиновой макромолекулы, структурных особенностях пектиновых полисахаридов различного сырья; кратко рассмотрены существующие методы получения пектина; сделан вывод о преимуществах солевой экстракции, позволяющей сохранить нативную структуру и оптимальные свойства целевого продукта. Рассмотрены физико-химические свойства пектинов: водоудерживающая способность, растворимость, вязкость, комплексообразующая способность. Выявлены лимитирующие параметры, влияющие на их свойства.

Подробно рассмотрена биологическая активность пектинов, полученных из различных сырьевых источников: гипогликемическая,



антиоксидантная, гепатопротекторная и антимикробная. Показано, что пектины могут успешно применяться при комплексной терапии заболеваний различной этиологии.

Подробно рассмотрены методы получения модифицированных пектинов (ацетилованных, амидированных, тиолированных, сульфатированных) и комплексов на их основе: с лекарственными препаратами и с катионами металлов.

Рассмотрены методы исследования металлокомплексов: ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия. Отдельно рассмотрено исследование противомикробной активности.

Выполненный автором обзор литературы является достаточно полным и объективным, затрагивающим все аспекты исследований автора.

**Во второй главе** содержится информация об объектах исследования и используемых реактивах. Приведен метод выделения пектинов из различного сырья. Также приведены методики определения примесных биологически активных веществ (сапонинов, фенольных кислот, флавоноидов, танинов, белков и др.). Описана методика определения содержания металлов при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии. Приведен метод определения степени этерификации, а также метод определения комплексообразующей способности пектина с ионами свинца. Описан метод получения пектиновых металлокомплексов с катионами меди, железа, цинка и магния. Приведены методики их характеристики: определения водоудерживающей способности, растворимости, вязкостных характеристик и молекулярной массы. Описан метод ИК-спектроскопии, а также определения антиоксидантной активности. Приведены методы оценки физико-химических и микробиологических показателей детского питания, а также микробиологической оценки противогрибковой активности и общей токсичности пектинов и их медных комплексов.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований процесса получения и характеристики полисахаридов из различного сырья: листьев мяты, чистотела, полыни, вишни, а также из плодов тыквы. Экстракция была проведена с использованием в качестве гидролизующих агентов: воды, 0,7%-ного раствора оксалата аммония, а также 30%-ного раствора лимонной кислоты. В результате автором выбраны следующие условия процесса: продолжительность 4 часа, температура 60 °С, гидролизующий агент - 0,7%-ный раствор оксалата аммония.

Автором качественным методом нисходящей хроматографии показано, что в полученных веществах, выделенных из тыквы, содержатся галактуроновая кислота, галактоза, глюкоза, манноза и арабиноза, что свидетельствует о том, что им выделены пектиновые полисахариды. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлен микроэлементный состав и практически полное отсутствие тяжелых металлов, что даст возможность



использовать полученные пектиновые полисахариды тыквы в пищевой промышленности и медицине.

Автор исследовал содержание свободных карбоксильных групп и степень этерификации образцов пектинов. Учитывая тот факт, что для сравнения им были взяты образцы пищевых высокоэтерифицированных яблочного и цитрусового пектинов, степень этерификации пектиновых полисахаридов тыквы сорта «Мичуринская» оказалась наименьшей. Соответственно, при изучении комплексообразующей способности с ионами свинца, пектиновые полисахариды тыквы показали лучшие значения.

Автором исследован процесс комплексообразования пектиновых полисахаридов тыквы с цинком, медью, железом и магнием при различной температуре и продолжительности процесса. На основании полученных данных им обоснованы оптимальные параметры реакции. Экспериментально подобраны оптимальные концентрации солей металлов. Показана необходимость проведения промежуточной стадии создания металлокомплексов – получение пектата натрия. В результате автором разработан способ получения комплексов пектиновых полисахаридов тыквы с биогенными металлами. Достоверность проведенных исследований подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Рассчитанные по данным характеристической вязкости значения молекулярной массы образца, полученного из тыквы сорта «Мичуринская» составляют 7,2 кДа, что указывает на то, что автором получены пектиновые олигосахариды – достаточно перспективные биологически активные вещества. Как показано рядом авторов, их комплексообразующая способность действительно высока, и они могут быть основой для создания носителей лекарственных веществ и функциональной пищи.

Для исходных веществ и их металлокомплексов автором были определены растворимость, водоудерживающая способность и антиоксидантная активность. В качестве препарата сравнения при определении антиоксидантной активности была выбрана аскорбиновая кислота. В результате автором установлено, что наибольшей активностью обладает препарат сравнения. Далее следуют тыквенные пектиновые полисахариды, затем коммерческие образцы цитрусового и яблочного пектинов. Антиоксидантная активность металлокомплексов превышает аналогичное значение исходных образцов пектиновых полисахаридов.

Большое внимание в работе Мамедов Э.И. уделено вопросам практического применения полученных результатов. Автором изучено влияние добавки образцов пектиновых полисахаридов в детское питание и соки. Установлено, что добавление данных веществ не оказывает значимого влияния на величину массовой доли растворимых сухих веществ, титруемых кислот, рН, а также мякоти в яблочном соке, яблочном и морковном пюре. Показана возможность использования пектиновых полисахаридов тыквы сорта «Мичуринская» в качестве загустителей и стабилизаторов при производстве детского питания. Доказана их способность подавлять развитие



патогенной микрофлоры (*Aspergillus niger* и *Penicillium notatum*) в яблочном соке и пюре. Автором изучена противогрибковая активность медных комплексов по отношению к аэробной грибковой культуре рода *Penicillium*. Доказана их способность подавлять рост патогенных колоний. При этом показано преимущество комплексов на основе тыквенных пектиновых полисахаридов. Доказана малая токсичность комплексов меди с пектиновыми полисахаридами яблок и тыквы.

Диссертационная работа Мамедова Э.И. завершается **заключением** (выводами), в полной мере отражающим содержание диссертации; списком сокращений и условных обозначений; списком цитируемой литературы, оформленным в соответствии с требованиями и содержащим актуальные российские и зарубежные источники; приложениями, содержащими: а) лабораторный регламент на получение пектинового комплекса с катионами меди, б) технические условия на пектиновые металлокомплексы, в) акт о внедрении результатов диссертационной работы.

Диссертационная работа Мамедова Э.И. написана грамотным научным языком, хорошо оформлена и содержит большой объем иллюстрационного материала в виде таблиц и рисунков. Цитирование оформлено корректно; ссылки на авторов, источники заимствования, работы, выполненные в соавторстве имеются.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. На странице 27 диссертации сказано, что «установлено, что прочность хелатов обратно пропорциональна степени этерификации». Ссылка цитируется не верно. В диссертационной работе Саидовой показано, что прочность коррелирует с количеством свободной галактуроновой кислоты, а не обратна пропорциональна степени этерификации.

2. Имеется ряд вопросов, относящихся к Главе 2.

1) Чем обоснован выбор сорта тыквы «Мичуринская»? Было бы желательно провести сравнительные исследования процесса получения и физико-химических параметров тыкв различных сортов (хотя бы на примере литературных данных).

2) Сказано, что для исследований использовались яблочный пектин (марки «С. Пудовъ») и цитрусовый (марки «ЯркоПряно»). Данные пектины являются высокоэтерифицированными и с добавлением сахарозы. Они предназначены для использования в пищевой промышленности в качестве желирующего агента и для сравнительного изучения процесса комплексообразования не пригодны. Автор должен был выбрать коммерческие образцы пектинов для медицины с высокой степенью чистоты, тогда сравнение с полученными им образцами было бы адекватным.

3) На странице 58 «Определение кинематической вязкости и молекулярной массы» приведена ссылка на бакалаврскую работу, а не на первоисточник: Шелухина Н.П., Абаева Р.Ш., Аймухамедова Г.Б. Пектин и параметры его получения. Фрунзе: Илим. 1987.

3. На стр. 68 имеется пара неточностей и неудачных выражений:

- сказано, что «органических (азотной, соляной, серной, фосфорной) или неорганических кислот (лимонной, уксусной, яблочной, винной)». Автор перепутал органические и минеральные кислоты.

- На стр. 68 автор пишет, что «для выделения тыквенного пектина нами предварительно проведены исследования по оценке влияния природы экстрагента на нескольких разнохарактерных растительных объектах (мята, чистотел, полынь, вишня)». Чем обусловлен выбор листьев этих растений и как могло повлиять изучение влияния экстрагента на получение пектина из данного сырья на выбор оптимальных параметров для получения пектина из плодов тыквы?

4. В таблице 8 (стр. 69) не указана погрешность эксперимента. В сколько повторностях проводился эксперимент? Какие именно полисахариды выделены? В большинстве случаев при водной экстракции наблюдается больший выход полисахаридов, чем при экстракции оксалатом аммония. Чем автор объясняет данный факт, а также выбор оксалата аммония в качестве гидролизующего агента?

5. Моносахаридный состав (стр. 71-72) было бы желательно изучать методом газожидкостной хроматографии, используя в качестве внутреннего стандарта 2-дезоксид-глюкозу. Это дало бы возможность оценить количественные значения моносахаридных звеньев, а не только факт их присутствия.

6. В таблице 10, стр. 73, к сожалению, не приведены значения количества этерифицированных карбоксильных групп (Кэ). Было бы желательно продемонстрировать данные значения.

7. При определении комплексообразующей способности с ионами свинца (табл. 11, стр. 74) отсутствуют данные о прочности образовавшихся связей, количестве активных центров, степени аффинитета и об обратимости или необратимости процесса. При изучении процесса комплексообразования пектиновых полисахаридов тыквы с цинком, медью, железом и магнием было бы желательно оценить термодинамические и кинетические параметры соответствующих процессов (подглава 3.4).

8. В подглаве 3.5 «Оценка степени включения катионов металлов методом ИК-спектроскопии» (стр. 80) было бы желательно привести экспериментальные данные по содержанию ионов металлов, полученные валидированным методом (атомно-эмиссионной спектроскопией или комплексонометрией) для сравнения и оценки эффективности предложенного подхода.

9. В таблице 15, стр. 87, показаны кинематическая вязкость и молекулярная масса исходных пектинов и комплексов на их основе. С учетом, что молекулярная масса, очевидно, была рассчитана по уравнению Марка-Куна-Хаувинка с использованием значений характеристической вязкости, было бы желательно привести графики зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов, значения характеристической вязкости, константу



Хаггинса и т.д., что дало бы дополнительную информацию о поведении макромолекул пектинов и их комплексов в разбавленном растворе и, соответственно, об их конформации.

10. В таблице 16, стр. 89, приведены экспериментальные данные по растворимости в воде исходных пектинов и их комплексов. Для исходного яблочного пектина она составляет 42,7%, для цитрусового и тыквенного – 28,5 и 22,6 %, соответственно. Возникает вопрос: а как же тогда автор определял степень этерификации и антиоксидантную активность, а также вязкость (т.к. в методике сказано, что автор использовал водные растворы)? Получается, что в нерастворимой фракции эти параметры не были определены?

11. Было бы желательно изучить физико-химическую стабильность пищевых продуктов с добавлением пектиновых полисахаридов и их комплексов (подглавы 3.8 – 3.9).

Сделанные замечания и пожелания не умаляют основных достоинств рассматриваемой диссертационной работы.

Работа Мамедова Э.И. прошла всестороннюю апробацию на многочисленных отечественных и зарубежных конференциях и симпозиумах. Основные результаты диссертационной работы получили полное отражение в 19 печатных работах, из них 3 статьи в научных рецензируемых журналах из Перечня ВАК Минобрнауки России и международных реферативных баз данных, 16 публикаций на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Мамедова Э.И. «Разработка металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержащую решение важной задачи – научного обоснования механизма формирования комплексов низкомолекулярных пектиновых полисахаридов тыквы сорта «Мичуринская» с выраженной биологической активностью, имеющей важное значение для развития фундаментальных представлений о сложнейшем классе биополимеров – пектиновых полисахаридов. Диссертация написана Мамедовым Э.И. самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора в биотехнологию.

Диссертационная работа Мамедова Э.И. соответствует паспорту научной специальности 1.5.6. Биотехнология (химические науки), в частности:

п.6. Структурно-функциональные и синтетические исследования биологически значимых высокомолекулярных соединений (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и смешанных биополимеров любых типов) (подглавы диссертации 3.1, 3.2, 3.3);



п.9 Физико-химия биополимеров, их компонентов и комплексов. Биоматериалы с функциональными свойствами для различных применений (подглавы диссертации 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7);

п.11 Химические, физико-химические, биохимические, энзиматические методы анализа и модификации субстратов, полупродуктов и целевых продуктов биосинтеза, биотрансформации и биодеструкции, ориентированных на практическое применение (подглавы диссертации 3.8, 3.9, 3.10, 3.11).

Таким образом, по актуальности, новизне полученных результатов, их теоретической и практической значимости диссертационная работа Мамедова Э.И. «Разработка металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Мамедов Элмаддин Исаевич, заслуживает присуждения ему исковой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук  
(02.00.04 – Физическая химия),  
доцент, заместитель директора  
по устойчивому развитию  
ООО «МЕЗОН»

Горшкова Раиса Михайловна

141983, Московская область,  
г. Дубна, ул. Программистов,  
д. 4, с3, офис 206

+79

Email: g

1

Подпись Горшковой Р.М. удостоверяю,  
Ученый секретарь

Е.В. Гаврилин

20.01.2026 г.

