

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Горшковой Раисы Михайловны на тему: «Физико-химические и
технологические основы получения продуктов распада протопектина
растительного сырья», представленную на соискание ученой степени
доктора технических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия**

Диссертационная работа Р.М. Горшковой посвящена разработке физико-химических основ новых энерго- и ресурсосберегающих технологий переработки протопектинов различного растительного сырья в востребованные рынком продукты: пектинов, пектиновых полисахаридов, галактуроновой кислоты, энтеросорбентов и др. При этом большое внимание уделено выявлению закономерностей влияния условий проведения технологических процессов на их кинетику и свойства получаемых продуктов.

Актуальность и важность темы исследования обусловлена необходимостью разработки технологии получения пектина – ценного и затребованного пищевого и технического продукта из продовольственных промышленных отходов. Пектиновые вещества обладают протекторными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам, что может быть определяющим при использовании их в качестве пищевой добавки для населения, проживающего в экологически неблагоприятных зонах.

Имеющаяся сырьевая база протопектинов используется в настоящее время недостаточно в виду недостаточной разработки технологий их переработки. Протопектины растительного сырья являются очень сложными и лабильными высокомолекулярными соединениями, структура и свойства которых сильно варьируются в зависимости растительного источника. Поэтому задача получения пектиновых полисахаридов с заданными структурой, физико-химическими параметрами и свойствами далека от полного решения и требует разработки новых эффективных способов. Ряд оригинальных подходов к решению данной проблемы представлен в работе Горшковой Р.М.

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

Обоснованность полученных оригинальных результатов достаточно высока и подкреплена большим объемом экспериментального материала, критическим анализом существующей по данному вопросу зарубежной и отечественной литературы, применением современных и надежных методов физико-химического анализа, оптимальной организацией и личным выполнением лабораторных исследований.

Выполнена экспериментально-теоретическая работа, вносящая существенный вклад в развитие физической химии, химии

высокомолекулярных соединений и фармакологии, в изучение процесса распада природного макромолекулярного комплекса – протопектина (ПП) различного растительного сырья под действием кислотного катализатора и других факторов процесса с формированием практически важных компонентов. Обращает внимание чрезвычайно большой объем проделанной автором экспериментальной работы. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, выводы обоснованы и объективно отражают содержание работы.

Достоверность результатов работы обеспечивается:

- использованием хорошо зарекомендовавшим себя физических и физико-химических методов исследования растительных полисахаридов по хорошо отработанным методикам исследования;

- использованием взаимодополняющих современных методов исследования, таких как кондуктометрия, вискозиметрия, спектрофотометрический, комплексонометрический анализ, ГЖХ, ВЭЖХ и др., а также системного, регрессионного, корреляционного и дифференциального анализа; методов математического моделирования.

- хорошей корреляцией результатов экспериментов автора с имеющимися в литературе данными;

В ходе проведения исследований диссертантом получен ряд новых научно-обоснованных технических и технологических решений по поставленной проблеме, внедрение которых вносит значительный вклад в экономическое развитие Республики Таджикистан и может с успехом использоваться в других странах, в том числе в России. Считаю необходимым отметить некоторые результаты работы, отражающие ее **научную новизну**:

1. Исследован распад протопектинов многочисленных видов растительного сырья при различных режимах гидролиз-экстракции: статическом, динамическом и под воздействием высокой температуры и давления. Столь систематических комплексных исследований в этой области технических наук ранее не проводилось. Доказано, что во всех случаях механизм данного процесса идентичен и действие кислотного катализатора при гидролиз-экстракции представляет собой комбинацию ряда параллельно и последовательно протекающих процессов, включающих каталитические реакции и извлечение ионов кальция из сетчатого полимера, с образованием водонабухающих, водорастворимых и низкомолекулярных полисахаридов.

2. Показано, что предварительное извлечение ионов кальция из растительного сырья приводит к снижению содержания сетчатых полимеров и приводит к образованию водорастворимых линейных полимеров, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты (ГК).

3. Исследована кинетика и предложен механизм процесса распада протопектина в статическом, динамическом режимах, а также под

воздействием высокой температуры и давления, получены значения эффективных констант последовательных реакций распада связей, образованных остатками кислых и нейтральных моносахаридов в протопектине (k_1) и микрогеле (k_2). Корректность данного подхода подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных с результатами расчёта кинетических параметров последовательной реакции ПП-МГ-ПВ.

4. Продемонстрирована линейная зависимость логарифма констант скоростей распада ПП ($\ln k$) и последовательных реакций распада протопектин – микрогель - пектиновые вещества ($\ln k_1$ и $\ln k_2$) от обратной температуры, что позволило оценить эффективные энергии активации основных процессов распада протопектинов ($E(k)$, $E(k_1)$ и $E(k_2)$) в динамических условиях в потоке гидролизующего раствора. Выявленное постоянство эффективной энергии активации $E(k_1)$ в первых фракциях элюента (~ 103 кДж/моль), с последующим резким снижением эффективной энергии активации до ~ 11 кДж/моль, свидетельствует о завершении реакции распада протопектина в начальной области и последующем фракционировании продуктов распада протопектина по механизму гель-хроматографии.

5. Дана сравнительная оценка сорбционных свойств и гепатопротекторной активности пектиновых полисахаридов, полученных различными разработанными методами.

6. Разработана полнофакторная математическая модель распада протопектина растительного сырья и на её основе впервые создано программное обеспечение РЕКТINI.exe, позволяющее прогнозировать выход целевых полисахаридов, содержание галактуроновой кислоты и степени этерификации продуктов в зависимости от температуры процесса, pH гидролизующего агента, продолжительности процесса гидролиз-экстракции, вида сырья и т.д.

Научная обоснованность полученных автором оригинальных технических и технологических решений подтверждается следующим:

1. Выполнен критический анализ имеющихся литературных данных по исследуемой тематике.

2. Выполнен большой объем экспериментальных исследований физико-химических характеристик продуктов реакции распада протопектина различных вторичных ресурсов пищевой промышленности Республики Таджикистан, определены наиболее перспективные сырьевые источники пектина для пищевой и фармацевтической промышленности, установлено, что помимо происхождения сырьевого источника, на структуру и свойства продуктов большое влияние оказывает способ проведения гидролиз-экстракции.

3. Достаточно детально исследована кинетика распада протопектина под воздействием кислотного гидролизующего агента в различных режимах гидролиз-экстракции, выявлены оптимальные условия проведения процессов.

4. Более подробно проведены экспериментальные исследования, направленные на оптимизацию процессов получения пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника – наиболее перспективного источника для получения низкометилированных водорастворимых и водонабухающих пектиновых полисахаридов. Установлено, что процесс распада протопектина во многом определяется предварительной обработкой сырья солями металлов.

5. Выполнены экспериментальные исследования по совмещению двух технологических стадий – гидролиз-экстракции и фракционирования, в результате чего разработан эффективный способ получения фракций, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты, с оптимальными свойствами.

6. Полученный автором экспериментальный материал и результаты оценки кинетически параметров процессов легли в основу пакета программного обеспечения, предназначенного для планирования эксперимента, что важно для предприятий, занимающихся производством пектина.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов

Теоретическая значимость диссертационной работы Горшковой Р.М. состоит в установлении механизма распада протопектина растительного сырья, расчете соответствующих кинетических параметров процесса.

Практическая значимость работы состоит в создании новых технологий получения пектиновых полисахаридов в различных режимах гидролиз-экстракции, позволяющих получить пектиновые полисахариды с высоким выходом. При этом получено четыре патента, из которых как наиболее важный следует отметить способ получения пектина подсолнечника, предусматривающий предварительную обработку растительного сырья солями натрия и хелатными агентами с целью удаления ионов кальция. После такой обработки процесс гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режимах протекает в более мягких условиях, что увеличивает выход и улучшает качество целевых продуктов. Также запатентован способ получения пектина из растительного сырья, включающий непрерывные стадии предварительной обработки, кислотного гидролиза и одновременного фракционирования. Также разработан эффективный способ получения пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления, позволяющий сократить продолжительность процесса гидролиз-экстракции в 20 раз. Разработанные технологии производства пектиновых

полисахаридов апробированы на промышленных предприятиях Республики Таджикистан. В работе также подтверждена перспективность использования лекарственных энтеросорбентов, на основе продуктов распада протопектина.

Оценка содержания диссертации, её завершенность

Диссертация Горшковой Р.М. представляет собой рукопись объемом 370 страниц, состоит из введения и 5 глав. Работа иллюстрирована 159 рисунками, 118 таблицами. Список использованной литературы включает 383 наименования.

В первой главе изложены сведения, содержащиеся в первоисточниках, о структуре и свойствах пектиновых полисахаридов. Дан детальный анализ существующих методов получения пектина, таких как кислотный гидролиз, ферментализ, механохимия и т.д. Отдельно рассмотрены сведения о пектиновых полисахаридах подсолнечника, как наиболее перспективного и специфичного вида сырья. Обоснован выбор гидролизующего агента для проведения гидролиз-экстракции. Рассмотрены способы концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Обоснована актуальность настоящего исследования.

Во второй главе приведена характеристика растительного материала, реагентов и рабочих растворов, методики подготовки сырья, предварительной обработки, проведения гидролиз-экстракции в статическом, динамическом режимах, под воздействием высокой температуры и давления, непрерывного фракционирования, концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Также приведены методики физико-химических, биохимических методов исследований и математической обработки результатов.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований распада протопектина растительного сырья в статическом режиме, являющемся основой существующих способов получения пектина, а также в условиях разработанных автором методов – в динамическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления. Показано, что метод кислотного гидролиза в динамическом режиме позволяет получать высокоочищенные пектиновые полисахариды с высоким выходом и оптимальными параметрами. На основе кислотного гидролиза в динамическом режиме разработан метод непрерывного фракционирования пектиновых полисахаридов, позволяющий совместить стадии получения и последующего, зачастую дорогостоящего, фракционирования. Автором разработан способ проведения гидролиз-экстракции в условиях высокой температуры и давления, что приводит к резкому увеличению выхода целевых продуктов и обогащению пектиновых макромолекул звеньями галактуроновой кислоты. Предложены оптимальные способы получения пектиновых полисахаридов, включающие предварительную обработку растительного сырья и диаультрафильтрационное концентрирование и

очистку пектинового гидролизата. Показана перспективность предварительной обработки сырья органическими растворителями, позволяющими удалить жировосковые вещества, что приводит к увеличению выхода водорастворимой фракции продуктов распада протопектина. Особое внимание уделено способам оптимизации получения пектиновых полисахаридов из корзинки подсолнечника. Показана специфика этого сырья, содержание в нем большого количества ионов кальция, затрудняющего процесс гидролиз-экстракции. В связи с этим, предложен способ проведения предварительной обработки корзинок подсолнечника растворами соляной кислоты и солей натрия, что приводит к значительному ускорению дальнейшего гидролиза, увеличению выхода целевых продуктов. Для концентрирования и очистки пектинового гидролизата подобраны оптимальные типы мембран и параметры процессов. Продемонстрировано, что диаультраfiltrация позволяет существенно увеличить степень чистоты целевого продукта.

Четвертая глава посвящена оценке кинетических параметров процесса гидролиз-экстракции в статическом, динамическом режимах, а также под воздействием высокой температуры и давления. Автором установлено, что кислотный гидролиз протопектина представляет собой комбинацию ряда параллельно и последовательно протекающих процессов, включающих как каталитические реакции, так и извлечение ионов металлов из сетчатого полимера, с образованием полисахаридов с линейной и разветвленной структурой, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты и ее этерифицированными компонентами. Доказан двухступенчатый характер распада протопектина в динамическом режиме: экстрагирование сетчатого полимера – микрогеля из клеточной стенки и последующего фракционирования продуктов реакции по гель-хроматографическому механизму. Установлен факт значительного ускорения процесса получения высококачественных пектиновых полисахаридов под воздействием высокой температуры и давления в сторону увеличения выхода водорастворимой фракции продуктов распада протопектина растительного сырья. На основе полученных экспериментальных данных построена полнофакторная математическая модель распада протопектина растительного сырья и разработано программное обеспечение, позволяющее прогнозировать выход и характеристики пектиновых полисахаридов.

В пятой главе приведены экспериментальные данные исследования токсинсвязывающих свойств пектиновых полисахаридов, полученных по разработанным методам в условиях *in vitro* и *in vivo*. Определены количественные параметры сорбции тяжелых металлов и билирубина. Установлено, что при применении разработанных веществ накопления свинца в органах лабораторных животных уменьшаются при энтеральной свинцовой интоксикации. Выявлено, что при экспериментальном поражении

печени пектиновые полисахариды подсолнечника снижают активность аланинаминотрансферазы и аспартатаминотрансферазы крови, уменьшают уровень билирубина. Также установлено, что полученные низкомолекулярные олигосахариды обладают алкопротекторной активностью и могут использоваться для снижения негативных последствий употребления алкогольных напитков. Проведенный расчет экономической эффективности производства пектина из вторичных ресурсов пищевой промышленности показал, что разработанные автором технологии дают возможность получать целевые продукты с более низкой себестоимостью, по сравнению с существующими аналогами.

Работа Р.М. Горшковой написана хорошим научным языком. При этом, несмотря на глубокое физико-химическое осмысление автором исследуемых очень сложных систем, достаточно обоснованное кинетическое описание протекающих в них процессов и других достоинств диссертационной работы, по ней имеются следующие вопросы и замечания по оформлению и представлению результатов исследования:

1. Автор в динамических экспериментах убедительно показал, что в проточном реакторе протекают хорошо различимые последовательные процессы распада протопектина с образованием микрогеля как промежуточного соединения и последующего вымывания конечных продуктов гидролиза. Этот процесс можно рассматривать как элюционную реакцию хроматографии. С точки зрения хроматографии объем выхода фракций продуктов не может рассматриваться как характеристика процесса, что делает автор. Правильнее было использовать удельный показатель – отношение объема элюента к количеству протопектина в реакторе. Аналогично при описании процессов центрифугирования следовало бы указывать ускорение g , а не скорость вращения ротора.

2. Обращает внимание использование автором излишних значащих знаков для определяемых величин. Так в значениях полученных автором энергий активаций процессов указывается два знака после запятой, в время как известно, что точность определения энергий активации обычно значительно ниже.

3. При оформлении графиков (рис. 19-48 и ряд других), отражающих кинетику процессов распада протопектинов, приводимые кривые неудачно аппроксимируют экспериментальные точки. Не понятны принципы аппроксимации экспериментальных данных выбранные автором. Следовало бы при нанесении на график экспериментальных точек указывать доверительные пределы экспериментального определения степени завершения процессов. На рис. 51 отсутствует обозначение оси ординат. На стр. 66 при указании значения коэффициента перевода следовало бы написать 10^6 вместо 1000000. В таблицах 11, 53-56 и 83-85 неудачно используются множители e^x и E^x вместо 10^x .

4. При описании механизма процесса распада протопектина на стр. 106 следовало бы дать расшифровку используемых обозначений. В уравнении (13), по-видимому, вместо ППН^{+*} следовало бы писать ППК^* .

5. В работе имеет место неудачное использование терминов и неудачные выражения. Автор злоупотребляет физико-химическим термином «параметр» (например, «параметры методов»). Вместо термина «кажущаяся константа» оппонент предпочел бы термин «эффективная константа». На стр. 44 используется неудачное выражение «воздействие электрического поля постоянного тока». В ряде мест текст работы вызывает двойное чтение, например, при описании гидролиз-экстракции протопектина на стр. 62.

6. Для очистки целевых продуктов от ионизированных примесей наряду с используемыми автором методами можно рекомендовать применение мембранной электроэкстракции (процесс аналогичный электродиализу), а также современных трековых мембран.

Сделанные замечания и пожелания не умаляют основных достоинств рассматриваемой диссертационной работы. Работа Р.М. Горшковой прошла всестороннюю апробацию на многочисленных отечественных и зарубежных конференциях и других научных форумах. Все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, глубоко обоснованы и достоверны. Диссертационная работа Р.М. Горшковой представляет собой законченное научное исследование, принесшее новые достоверные знания в области физической химии природных комплексов полисахаридов и технологии их переработки в практически ценные продукты. При условии устранения отмеченных недостатков можно рекомендовать автору опубликовать результаты диссертационной работы в виде монографии.

Публикации автора

По материалам диссертации опубликовано 27 статей в рецензируемых научных журналах, 70 статей в материалах конференций, симпозиумов и семинаров и 4 патента.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации

Автореферат адекватно отражает основное содержание диссертации.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Структура, содержание, а также оформление списка цитируемой литературы, за исключением небольших погрешностей, соответствуют ГОСТу Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. -М.: Стандартинформ, 2012».

Дополнительно отмечаю, что диссертация Горшковой Р.М. соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия (технические науки) по следующим пунктам: п.3 – определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление

закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях (подглавы диссертации 5.2-5.3); п.5 – изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений (подглавы диссертации 3.4 и 4.3); п.7 – макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация (подглавы диссертации – 4.1-4.3); п.10 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции (подглавы диссертации 5.1-5.3); п.11 – физико-химические основы процессов химической технологии (подглавы диссертации 3.1-3.5, 4.1-4.3).

Это дает основание присудить соискателю ученую степень доктора по специальности **02.00.04 - Физическая химия (технические науки)**.

Заключение.

Диссертация «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия написана Горшковой Р.М. самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе Горшковой Р.М. в физическую химию природных комплексов полисахаридов. Разработанные автором технологии успешно прошли апробацию на предприятиях Республики Таджикистан. Экономическими расчетами доказано, что использование разработанных технологий позволяет производить пектин с вдвое меньшей себестоимостью по сравнению с зарубежными аналогами. Пектиновые полисахариды, полученные по разработанным технологиям, успешно испытаны в качестве энтеросорбентов тяжелых металлов, алкопротекторов и гепатопротекторов и рекомендованы к проведению дальнейших доклинических испытаний. Диссертационная работа Горшковой Р.М. соответствует пункту 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства России от 24.09.2013г., № 842.

Основные научные результаты диссертационной работы Горшковой Р.М. опубликованы в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям пункта 11 «Положения о присуждении ученых степеней». В диссертационной работе Горшковой Р.М. цитирование оформлено корректно, ссылки на авторов, источники заимствования, соавторов оформлены в соответствии с критериями, установленными пунктом 14 «Положения о присуждении ученых степеней».

Диссертация Горшковой Раисы Михайловны «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия, является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на современном научно-техническом уровне, в котором изложены новые физико-химические основы процессов переработки природных полисахаридных комплексов и даны научно-обоснованные технические и технологические решения в области технологии получения пектиновых полисахаридов из вторичных ресурсов пищевой промышленности с низкой себестоимостью, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, что соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор – Горшкова Раиса Михайловна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук
по специальности 02.00.04 - физическая
химия, 02.00.10 - биоорганическая химия,
профессор, заместитель заведующего
кафедрой химии, новых технологий и
материалов Международного университета
природы, общества и человека «Дубна»

Гладышев П.П.

141980, г. Дубна Московской области, ул. Университетская, 19,
Международный университет природы, общества и человека «Дубна»
+7-926-84-71-557
Email: pglad@yandex.ru

Подпись доктора химических наук, профессора Гладышева П.П. заверяю:

Ученый секретарь
Международного университета природы, общества и человека «Дубна»,
кандидат химических наук доцент
Немченков И.Б.

Дата: 23.05.16

