

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 учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность. Пектиновые полисахариды являются одними из наиболее важных и востребованных продуктов на рынке гидроколлоидов, спрос на которые ежегодно возрастает. Благодаря высоким студне- и комплексообразующим свойствам, а также сравнительно низкой цене, пектин широко применяется в пищевой и фармацевтической промышленности.

Мировой объём производства пектина составляет 35000 тонн в год, при этом 80% занимает пектин, предназначенный для пищевой промышленности, 20 – для медицины и фармацевтики. В Таджикистане, впрочем, как и в других странах СНГ, промышленное производство пектина отсутствует. Это связано со сложностью и спецификой технологического процесса его получения, особенно на стадии гидролиз-экстракции, являющейся ключевой и определяющей выход и свойства целевого продукта. Стремление производителей увеличить выход зачастую приводит к ухудшению качества, так как макромолекула пектина чувствительна к воздействию внешних факторов, таких как температура, pH и т.д.

Исследователями разработан ряд способов, позволяющих сохранить качество пектиновых полисахаридов (содержание галактуроновой кислоты, молекулярную массу, студнеобразующую способность и т.д.), таких, как механохимия, использование электроактивированной воды, ферментативный гидролиз и т.д. Данные методы позволяют достичь значимых результатов, но требуют дорогостоящего оборудования и реагентов, что в свою очередь, резко увеличивает себестоимость целевых продуктов. Поэтому в настоящее время подавляющее большинство существующих технологий получения пектина базируется на кислотном гидролизе под воздействием температуры 85-100°C в течение 60-180 минут, что зачастую приводит к деградации пектиновой макромолекулы. В связи с этим, **диссертационная работа Горшковой Р.М., целью** которой является исследование процесса распада протопектина различных сырьевых источников и разработка эффективных способов выделения отдельных фракций: водонабухающих пектиновых полисахаридов (микрорелей), водорастворимых (пектиновых веществ) и низкомолекулярных остатков – олигосахаридов с высоким выходом и оптимальными физико-химическими параметрами и свойствами, является **актуальной**.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Горшковой Р.М. обеспечивается корректным применением методов газожидкостной и высокоэффективной эксклюзионной хроматографии, вискозимет-

рии, кондуктометрии, спектрофотометрии, комплексонометрии и др., методов системного, регрессионного, корреляционного и дифференциального анализа, методов математического моделирования, а также применением сертифицированных приборов и оборудования.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе Горшковой Р.М., обоснованы, объективно отражают содержание работы и подкреплены огромным объёмом экспериментальных данных, полученных лично автором и детальным анализом имеющихся литературных источников по тематике работы.

Новизна полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы Горшковой Р.М. является несомненной и заключается в установлении механизма распада протопектина растительного сырья под воздействием кислотного катализатора, выявлении влияния факторов различных процессов гидролиз-экстракции на выход, физико-химические параметры и свойства образующихся фракций пектино-вых полисахаридов, расчёте кинетических параметров статического, динамического и высокотемпературного процессов гидролиз-экстракции протопектина.

Горшковой Р.М. **впервые** установлено, что действие кислотного катализатора при гидролиз-экстракции протопектина представляет собой комбинацию ряда последовательно и параллельно 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 её этерифицированными компонентами. Соискателем доказана важная роль ионов кальция в стабилизации сетчатого полимера – микрогеля. Установлено, что в динамическом режиме распад протопектина протекает в два этапа: вначале из клеточной стенки растения экстрагируется биополимер с сетчатой структурой, затем происходит фракционирование продуктов реакции по гель-хроматографическому механизму. Горшковой Р.М. впервые исследован распад протопектина в условиях высокой температуры и давления и установлено, что при этом происходит значительное ускорение процесса в сторону экстрагирования водорастворимой фракции – пектиновых веществ. На основе полученных экспериментальных данных и рассчитанных кинетических параметров, соискателем построена полнофакторная математическая модель распада протопектина растительного сырья и впервые разработано программное обеспечение, позволяющее прогнозировать значение выхода и параметров пектиновых полисахаридов. Дана сравнительная оценка сорбционных свойств и гепатопротекторной активности пектиновых полисахаридов, полученных разработанными методами.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов.

Теоретическая значимость диссертационной работы Горшковой Р.М. состоит в установлении механизма последовательного каталитического рас-

пада протопектина растительного сырья, приводящего к образованию продуктов реакции в виде биополимеров с различной структурой и свойствами, что вносит существенный вклад в развитие физической химии применительно к сложнейшему природному макромолекулярному комплексу - протопектину.

Соискателем получен ряд новых научно-обоснованных решений по сформулированной проблеме, внедрение которых вносит значительный вклад в экономическое развитие Республики Таджикистан и имеет несомненное **практическое значение**.

Горшковой Р.М. разработаны новые эффективные технологии получения пектиновых полисахаридов из вторичных ресурсов пищевой промышленности. Для перспективного сырьевого источника – корзинок подсолнечника соискатель предложила использовать предварительную обработку солями натрия и хелатными агентами с целью удаления ионов кальция, что способствует оптимизации последующей стадии – гидролиз-экстракции в различных режимах. Горшковой Р.М. разработан способ, позволяющий совместить стадию гидролиз-экстракции и фракционирования продуктов распада протопектина по содержанию галактуроновой кислоты и молекулярной массе. Автором разработан эффективный способ получения пектиновых полисахаридов в условиях высокой температуры и давления, за короткий промежуток времени, позволяющий смягчить значение рН гидролизующего агента и вдвое увеличить выход растворимой фракции пектиновых полисахаридов с высоким содержанием галактуроновой кислоты и оптимальными молекулярно-массовыми параметрами.

Ценность способов получения продуктов распада протопектина, разработанных Горшковой Р.М., подтверждает их апробация в промышленных масштабах на предприятиях Республики Таджикистан: АО «Курган-Тюбинский пищекомбинат» и ПАО «Шахринав» и полученные рекомендации к внедрению. Перспективность практического применения пектиновых полисахаридов, полученных по технологиям, разработанным соискателем, подтверждена соответствующими биологическими испытаниями.

Оценка содержания диссертации, её завершенность.

Диссертация Горшковой Р.М. объемом 370 страниц, состоит из введения; пяти глав: анализа степени изученности проблемы получения, структуры, свойств и применения пектиновых полисахаридов, методики экспериментальных исследований; результатов гидролиз-экстракции протопектина различного растительного сырья, изучения кинетики распада протопектина в различных режимах гидролиз-экстракции, вопросов практического применения пектиновых полисахаридов, полученных по разработанным технологиям; выводов; списка цитируемых литературных источников и приложения, включающего полученные соискателем патенты и акты внедрения результатов диссертационной работы в производство и в учебный процесс, а также акты фармакологических испытаний пектиновых полисахаридов. Диссерта-

ция содержит 159 рисунков и 118 таблиц. Список использованной литературы включает 383 наименования.

Первая глава (литературный обзор) содержит анализ современной литературы в области исследования пектиновых полисахаридов. Дан детальный анализ истории открытия, развития науки о пектиновых полисахаридах, приведены сведения об их структуре, свойствах и способах получения. Анализируя работы других исследователей, разработанные ими технологии и способы, установленное влияние внешних и внутренних факторов процесса получения пектина на выход и свойства целевого продукта, автор делает вывод о целесообразности и необходимости разработки новой эффективной технологии, основанной на применении растворов кислот в качестве гидролизующего агента, исключающей применение сложного дорогостоящего оборудования и реагентов, а также позволяющей сократить продолжительность контакта кислой среды с макромолекулой пектина, так как это является причиной её деградации и потери основных свойств целевого продукта. Данный вывод является обоснованием для выбора направления исследований.

Во второй главе приведены методики подготовки сырья, предварительной обработки, проведения гидролиз-экстракции, разделения продуктов реакции на фракции, непрерывного фракционирования, концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Приводится описание физико-химических и биохимических методов исследования, проведения математической обработки результатов.

Третья глава, самая обширная, содержит результаты экспериментальных исследований распада протопектина растительного сырья в статическом, динамическом режимах гидролиз-экстракции и под воздействием высокой температуры и давления. В качестве сырья соискателем использованы, как традиционные сырьевые источники – отходы получения яблочных и цитрусовых соков, так и потенциально перспективные: корзинки подсолнечника, выжимки персика, айвы, абрикосов, стебли и листья ревеня и др. Автором исследовано влияние факторов гидролиз-экстракции: рН, продолжительности процесса, температуры, скорости потока элюанта, давления и др. Установлено, что оптимальные результаты в статическом режиме достигаются при рН 1,2. В динамическом режиме возможно сохранить высокий выход и качество в диапазоне рН 2,0-3,5. Необходимо подчеркнуть ценность разработанного способа гидролиз-экстракции в динамическом режиме, так как при этом возможно совместить стадии предварительной обработки, гидролиз-экстракции и фракционирования, что приводит к получению веществ, обогащённых звеньями галактуроновой кислоты с оптимальной молекулярной массой, изолированных от сопутствующих фракций. Всего автором получено восемь фракций, каждая из которых разделена на микрогель, пектиновые вещества и олигосахариды. Микрогель и пектиновые вещества всех исследованных сырьевых источников, в области 2-5 фракции, содержат 70-80% звеньев галактуроновой кислоты, что отвечает требованиям, предъявляемым к медицинскому пектину. Остальные фракции могут быть применены в пищевой

промышленности. Разработанный способ не имеет аналогов и позволяет из одного вида сырья получать продукты для медицины и пищевой промышленности.

Горшковой Р.М. впервые исследован процесс распада протопектина в условиях высокой температуры и давления. Эксперименты проведены, варьируя продолжительность процесса от 3 до 10 минут, температуру – от 100 до 140°C, давление от 1 до 3 атм. В результате соискателем установлено, что за короткий промежуток времени экстрагирования выход водорастворимой фракции пектиновых полисахаридов значительно увеличивается, особенно для яблочных выжимок и свекловичного жома – вдвое, для корзинок подсолнечника – в пять раз. Качество полученных веществ при этом не ухудшается, напротив, в пектиновых веществах увеличивается содержание галактуроновой кислоты и оптимизируются молекулярно-массовые параметры.

Для всех разработанных способов Горшковой Р.М. обоснованно подобраны оптимальные параметры гидролиз-экстракции.

Горшковой Р.М. в данной главе рассмотрены не только вопросы гидролиз-экстракции протопектина растительного сырья, а также уделено внимание предшествующей и последующей стадии. Предложены способы предварительной обработки растительного сырья, разработанных для оптимизации последующей гидролиз-экстракции. Для плодоовощных выжимок, содержащих значительное количество жировосковых веществ, автор предлагает обработку органическими растворителями. Для корзинок подсолнечника, которым Горшкова Р.М. уделяет повышенное внимание, показана перспективность обработки растворами соляной кислоты и солей натрия с целью удаления ионов кальция по реакции ионного обмена. Предварительная обработка позволяет еще более оптимизировать процесс гидролиз-экстракции, увеличивая выход пектиновых полисахаридов и оптимизируя их физико-химические параметры.

Горшковой Р.М. установлено, что в процессе гидролиз-экстракции вместе с пектиновыми полисахаридами экстрагируются балластные вещества – красители, смолистые и жировосковые вещества, низкомолекулярные фракции и т.д., что ухудшает качество целевых продуктов и требует включения стадии дополнительной очистки в технологический процесс получения пектина. В связи с этим, соискатель предлагает использовать, в необходимых случаях, диа-ультрафильтрационное концентрирование и очистку пектинового гидролизата, позволяющих увеличить чистоту пектиновых полисахаридов и оптимизировать их качество.

В четвертой главе приведена оценка кинетических параметров процесса распада протопектина корзинки подсолнечника в статическом, динамическом режимах, и под воздействием высокой температуры и давления. Соискателем впервые доказано, что распад протопектина, вне зависимости от способа проведения гидролиз-экстракции, протекает по схожему последовательному механизму: вначале экстрагируются высокомолекулярные «осколки» протопектина с сетчатой структурой – микрогель, который распадается

на разветвленные полимеры – пектиновые вещества. Дальнейшее действие кислотного катализатора приводит к распаду пектиновых цепей с образованием низкомолекулярных остатков – олигосахаридов. Отличие процесса, протекающего в динамическом режиме, состоит в том, что распад протопектина и экстрагирование сетчатого полимера – микрогеля происходит в начале процесса, далее наблюдается фракционирование проэкстрагированных макромолекул пектина по гель-хроматографическому механизму. При гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления процесс распада протопектина ускоряется настолько, что стадия образования микрогеля для большинства сырья не фиксируется, но резко увеличивается выход пектиновых веществ и олигосахаридов.

Накопленный экспериментальный материал позволил Горшковой Р.М. построить полнофакторную математическую модель распада протопектина растительного сырья и на ее основе впервые разработать пакет программного обеспечения для прогнозирования эксперимента, что очень важно для промышленного производства пектина.

В пятой главе рассмотрена возможность и перспективность практического применения результатов диссертационной работы Горшковой Р.М. С этой целью автором исследована биологическая активность всех фракций протопектина – микрогеля, пектиновых веществ, олигосахаридов, полученных по технологиям, разработанным автором. Олигосахариды автор предлагает использовать в качестве алкопротекторной добавки. Эксперименты *in vivo* доказали выраженную дозозависимую способность олигосахаридов ослаблять наркотическое действие этилового спирта. Микрогель и пектиновые вещества автор предлагает использовать в качестве энтеросорбентов, связывающих ионы тяжелых металлов в организме человека и снижающих уровень общего и прямого билирубина в крови. В условиях *in vitro* Горшковой Р.М. изучен процесс определения количественных параметров сорбции тяжелых металлов и билирубина и выявлены вещества, обладающие наибольшей сорбционной способностью, которые затем были использованы в экспериментах *in vivo*. Установлено, что применение микрогеля и пектиновых веществ корзинки подсолнечника, полученных по разработанной технологии, накопление свинца в почках, печени, сердце и бедренной кости лабораторных животных достоверно уменьшаются. Пектиновые полисахариды подсолнечника также способны уменьшить содержание билирубина и снизить активность аланинаминотрансферазы и аспартатаминотрансферазы в крови экспериментальных животных. Полученные Горшковой Р.М. результаты указывают на перспективность применения продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника в качестве энтеросорбентов, гепато- и алкопротекторов.

Горшковой Р.М. оценена экономическая эффективность производства пектина из вторичных ресурсов пищевой промышленности по разработанным технологиям. Установлено, что разработанные автором технологии дают возможность получать целевые продукты с себестоимостью ниже на 56,4% (для пищевого пектина) и 58,6% (для медицинского), по сравнению с существующими аналогами.

Диссертационная работа Горшковой Р.М. выполнена на достаточно высоком уровне, на основе большого объёма экспериментального и теоретического материала. Вместе с тем, по диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. В литературном обзоре, на стр. 28, отмечено, что перспективным сырьём для получения пектина является, наряду с другими перечисленными объектами, створки коробочки хлопчатника. Следовало бы уточнить, в связи с чем автором при исследовании обширного спектра сырья, не проработана технология получения пектина из этого доступного и дешёвого сырьевого источника.

2. Выбор соляной кислоты в качестве гидролизующего агента в исследованиях автора не обоснован. Следовало бы провести исследования по технико-экономическому обоснованию применения, например азотной кислоты для комплексного и рационального использования оставшегося после выделения пектиновых веществ и олигосахаридов раствора в качестве азотсодержащих удобрений.

3. Глава 3 носит название «Гидролиз-экстракция протопектина растительного сырья», между тем в ней, кроме гидролиз-экстракции, приведены также и результаты экспериментальных исследований влияния предварительной обработки сырья (до гидролиз-экстракции) и концентрирования и очистки пектинового гидролизата (после гидролиз-экстракции). Следовало бы подглавы 3.5 и 3.6 отразить в отдельной главе.

4. Автором при получении пектиновых полисахаридов в статическом режиме и под воздействием высокой температуры и давления использовано соотношение сырьё:раствор = 1:20. В диссертации отсутствует обоснование выбора данного соотношения.

5. Вещества, полученные по технологии, разработанной соискателем, проявляют хорошую сорбционную активность по отношению к ионам меди и свинца в условиях *invitro* и *invivo*. Необходимо пояснить – возможен ли вывод из организма биогенных микроэлементов вместе с ионами свинца пектиновые полисахариды?

6. В диссертации, а также и в автореферате не отражена идея получения серицина, полученного по технологии на основе двух ее патентов - «Способ получения порошка серицина из шелковых отходов» и «Шлихта из карбоксиметилцеллюлозы и экстракта серицина, полученного из шелковых отходов». Уместно было бы отметить, что разработанная технология гидролиз-экстракции применима не только для получения пектиновых полисахаридов, но и для экстракции продуктов функционального назначения из других видов биологического материала.

7. В диссертации и автореферате местами встречаются технические, грамматические и стилистические ошибки.

Данные замечания не умаляют достоинства диссертационной работы и не снижают неоспоримую научную и практическую значимость полученных результатов исследований.

Публикации автора.

По материалам диссертации опубликовано 27 статей в рецензируемых научных журналах, 70 статей в материалах конференций, симпозиумов и семинаров. Автором получено 4 патента. Все публикации, по сути, в совокупности, отражают основное содержание диссертации.

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 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».

Диссертация Горшковой Р.М. **соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия (технические науки)** по следующим пунктам: п. 11 - физико-химические основы процессов химической технологии; п. 3 – определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 5 – изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п. 7 – макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; п. 10 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции. Это дает основание считать, что соискатель Горшкова Р.М. достойна присуждения учёной степени доктора технических наук по **специальности 02.00.04 - Физическая химия (технические науки)**.

Заключение.

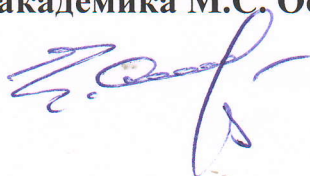
Диссертация «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья», представленная на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия написана Горшковой Р.М. самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе Горшковой Р.М. в физическую химию (пункт 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства России от 24.09.2013г., №842). Разработанные автором технологии успешно прошли апробацию на предприятиях Республики Таджикистан. Экономическими расчётами доказано, что использование разработанных технологий позволяет производить пектин с себестоимостью на 56,4% и 58,6% дешевле, чем для зарубежных аналогов. Пектиновые полисахариды, полученные по разработанным технологиям, успешно испытаны в качестве энтеросорбентов тяжелых металлов, алкопротекторов и гепатопротекторов и рекомендованы к проведению дальнейших доклинических испытаний.

Основные научные результаты диссертационной работы Горшковой Р.М. опубликованы в рецензируемых научных изданиях (пункт 11 «Положения о порядке присуждения учёных 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 порядке присуждения ученых степеней».

Диссертация Горшковой Раисы Михайловны «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья» на соискание учёной 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 научно-обоснованные технические и технологические решения в области физико-химических и технологических основ получения пектиновых полисахаридов – продуктов распада протопектина с низкой себестоимостью из вторичных ресурсов пищевой промышленности, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие Республики Таджикистан, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а её автор Горшкова Раиса Михайловна заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

**Официальный оппонент,
доктор технических наук по специальности
05.23.05 – Строительные материалы и изделия,
доцент, и.о. профессора кафедры «Производство материалов,
технология и организация строительства»
Таджикского технического университета им. академика М.С. Осими**



Саидов Джамшед Хамрокулович

Адрес: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект академиков Раджабовых, 10, Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими
Тел.: +992-918-66-81-71; Email: jamshed66@mail.ru

Подпись д-ра техн. наук, доц., и.о. проф. Саидова Д.Х. заверяю.
Секретарь Ученого Совета ТТУ им. акад. М.С. Осими,
кандидат технических наук, доцент



Дата: 27.05.2016г.

Сафаров Ф.М.