

« У Т В Е Р Ж Д А Ю »



Ректор Таджикского национального  
университета, академик АН РТ  
Имомзода М.С.

« 17 » мая 2016 года

## О Т З Ы В

ведущей организации 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**

**Актуальность и важность темы исследования.** Пектиновые вещества представляют собой макромолекулярные системы, содержат в полимерной цепи остатки галактуроновой кислоты (ГК). Они обладают полиэлектрическими свойствами, проявляют уникальные сорбционные и гелеобразующие свойства, благодаря которым нашли широкое применение в фармацевтической и пищевой промышленности. Исследования в этом направлении имеют большое теоретическое и особенно практическое народно-хозяйственное значение. Поэтому одним из приоритетных направлений в области науки и техники является разработка технологии получения пектина из продовольственных промышленных отходов. С другой стороны, учитывая возрастающее загрязнение окружающей среды, вопрос пищевого статуса населения приобретает особое значение.

Кроме того, производство пектиновых полисахаридов для Республики Таджикистан является особо актуальной проблемой, так как они обладают высокими протекторными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам. Эти соединения могут быть использованы в качестве пищевой добавки для лечебного и лечебно-профилактического питания

населения, проживающего в зонах экологического неблагополучия нашей страны и за её пределами.

В этой связи, диссертационная работа Горшковой Раисы Михайловны «Физико-химические и технологические основы получения продуктов распада протопектина растительного сырья», без сомнения, имеет большие теоретическую и практическую значимости, т.к. содержит вполне обоснованные, оригинальные подходы к решению указанной проблемы.

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

Обоснованность полученных соискателем результатов достаточно высока и подкреплена большим объемом экспериментального материала, теоретическими выкладками, полным и критическим анализом существующей по данному вопросу литературы, применением современных и надежных методов физико-химического анализа, статистической обработкой полученных данных, организацией и личным выполнением полного объема лабораторных исследований.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в разработке теоретических и технологических основ получения пектиновых веществ из различных видов растительного сырья в условиях вариации внешних факторов (рН, ионная сила, температура), включая высокотемпературный процесс гидролиз-экстракции под давлением в статическом и динамическом режимах. В ходе выполнения исследования решены следующие задачи:

- впервые изучен процесс распада протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления и разработан эффективный способ получения пектиновых полисахаридов за короткий промежуток времени;

- впервые проведено сравнительное изучение процесса распада протопектина растительного сырья под воздействием различных гидролизующих агентов и параметров процесса статического и динамического режимов гидролиз-экстракции;

- разработан способ проведения кислотного гидролиза протопектина растительного сырья в динамическом режиме, приводящий к увеличению выхода целевых продуктов и оптимизации их качества;

- разработан способ гидролиз-экстракции и одновременного фракционирования пектинового гидролизата, приводящий к получению веществ, селективно разделенных по содержанию галактуроновой кислоты и молекулярной массе на продукты для пищевой и фармацевтической промышленности;

- разработан способ предварительной обработки корзинки подсолнечника и последующего гидролиза, приводящий к сокращению продолжительности процесса экстрагирования, увеличению выхода, повышению чистоты и оптимизации основных физико-химических параметров целевых продуктов;

- построена полнофакторная математическая модель распада протопектина растительного сырья, на ее основе **впервые** разработано программное обеспечение PEKTINI.exe, позволяющее прогнозировать значение выходных параметров (выхода целевых продуктов, содержания галактуроновой кислоты и степени этерификации) в зависимости от входных (температура процесса, pH гидролизующего агента, продолжительность процесса гидролиз-экстракции, вид сырья и т.д.);

- дана сравнительная оценка сорбционных свойств, антитоксической, гепатопротективной, активности пектиновых полисахаридов, полученных разработанными методами;

- на основе математического аппарата моделей сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха определены параметры максимальной сорбционной емкости, аффинитета и прочности связывания металлов пектиновыми полисахаридами, полученными разработанными методами. Установлена зависимость количественных значений констант связывания от степени этерификации пектинов, а также от содержания кальция. Определены наиболее эффективные образцы пектиновых полисахаридов,

препятствующих накоплению металлов в организме и ускоряющих их выведение;

- установлены константы связывания билирубина пектиновыми полисахаридами. Определены образцы пектиновых полисахаридов, обладающие лечебным и профилактическим действием при экспериментальном токсическом поражении печени.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные являются основой для создания новой энерго- и ресурсосберегающей технологии получения пектиновых полисахаридов в динамическом режиме, а также под воздействием высокой температуры и давления, приводящей к значительному сокращению энергозатрат, продолжительности процесса с одновременным получением фракций с высоким содержанием ГК и оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками.

Разработан и запатентован принципиально новый способ получения пектина из растительного сырья на основе предварительной обработки солями натрия, позволяющий интенсифицировать процесс экстрагирования водорастворимых пектиновых веществ и увеличить их выход в два-три раза.

Разработан и запатентован способ получения пектина из растительного сырья, включающий непрерывные стадии предварительной обработки, кислотного гидролиза и одновременного фракционирования, позволяющий получить продукты с высоким выходом и оптимальными параметрами, селективно разделенные на вещества для пищевой промышленности и медицины.

Разработан способ и подобраны оптимальные параметры получения пектиновых полисахаридов с низкой себестоимостью за короткий промежуток времени под воздействием высокой температуры и давления. Разработанное программное обеспечение PEKTI.NI.exe может быть использовано при промышленном получении пектина с целью прогнозирования эксперимента и синтезе целевых продуктов с заданными

физико-химическими параметрами и максимально возможным для конкретного вида сырья и метода выходом.

Обоснована разработка лекарственных средств, предназначенных для применения в качестве энтеросорбентов, на основе пектиновых полисахаридов. Высокая сорбционная емкость пектиновых полисахаридов по отношению к тяжелым металлам, значительно превышающая таковую препаратов энтеросорбентов, сочетающаяся с возможностью их длительного безопасного приема, позволяют рассматривать эти вещества как перспективные препараты для профилактики и лечения хронических отравлений тяжелыми металлами. Нерастворимые пектиновые полисахариды подсолнечника могут быть рекомендованы для дальнейшей разработки в качестве гепатопротективного средства.

#### **Оценка содержания диссертации, её завершенности**

Диссертация Горшковой Р.М. представляет собой рукопись объемом 370 страниц, состоит из введения и 5 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводам и приложению, включающего патенты, акты внедрения результатов диссертационной работы в производство и в учебный процесс, а также акты фармакологических испытаний пектиновых полисахаридов. Работа иллюстрирована 159 рисунками, 118 таблицами. Список использованной литературы включает 383 наименования.

В первой главе дан полный анализ содержания первоисточников о структуре и свойствах пектиновых полисахаридов, стадиях промышленного получения пектина. Эта глава содержит детальный анализ существующих методов получения пектина: кислотный гидролиз, ферментализ, механохимия и т.д., рассмотрены сведения о пектиновых полисахаридах подсолнечника, как перспективного и специфического вида сырья, обоснован выбор гидролизующего агента для проведения гидролиз-экстракции. Рассмотрены способы концентрирования и очистки пектинового гидролизата. Отмечены недостатки существующих методов получения

пектиновых полисахаридов. 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. Кроме того, приведены методики физико-химических, биохимических методов исследования, проведения математической обработки результатов.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований распада протопектина растительного сырья в статическом режиме, а также в условиях предложенных соискателем методов – в динамическом режиме под воздействием высокой температуры и давления. Этот метод 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. Предложены способы оптимизации получения пектиновых полисахаридов, предварительная обработка растительного сырья, диаультрафильтрационное концентрирование и очистка пектинового гидролизата. Для фруктовых выжимок показана перспективность предварительной обработки органическими растворителями, позволяющими удалить жировосковые вещества, что приводит к увеличению выхода водорастворимой фракции продуктов распада протопектина. Даны способы оптимизации получения пектиновых полисахаридов из корзинки подсолнечника. Для концентрирования и очистки пектинового гидролизата подобраны оптимальные типы мембран и параметры соответствующего процесса. Установлено, что диа-ультрафильтрация является дополнительным способом увеличения степени чистоты и оптимизирования физико-химических параметров 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 действие кислотного катализатора при гидролизе протопектина представляет собой комбинацию ряда 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 ее этерифицированными компонентами. На основе полученных экспериментальных данных построена **полнофакторная математическая модель** распада протопектина растительного сырья, на ее основе впервые разработано программное обеспечение, позволяющее прогнозировать значение выхода и параметров 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 полученные низкомолекулярные компоненты – олигосахариды обладают алкопротекторной активностью и могут использоваться индивидуально или в качестве добавки к ликеро-водочным изделиям с целью предотвращения развития алкогольной зависимости и снижения негативных последствий употребления алкогольных напитков.

Проведен расчет экономической эффективности производства пектина из вторичного сырья пищевой промышленности по разработанным технологиям, в результате которого установлено, что разработанные автором технологии дают возможность получать целевые продукты с низкой себестоимостью, по сравнению с существующими аналогами.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В диссертации и автореферате много сокращений таких как: ЯВ, КП, Ткв и др., особенно в таблицах, что затрудняет восприятие материала.

2. В работе соискатель особое внимание уделяет корзинкам подсолнечника, для которых проведены подробные расчеты кинетических параметров. Желательно было привести аналогичные расчеты и для других сырьевых источников.

3. В подглаве 3.4 автор приводит экспериментальные результаты по распаду протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления при продолжительности гидролиз-экстракции: 3, 5, 7 и 10 минут. Было бы интересно расширить временной диапазон в сторону увеличения продолжительности процесса.

4. В подглавах 3.2 и 3.4 автор приводит результаты по распаду протопектина в статическом режиме из ревеня скального, широко распространенного в Республике Таджикистан. Из этого сырья удается выделить пектиновые полисахариды с хорошим выходом и очень высоким содержанием галактуроновой кислоты – свыше 80%. Непонятно почему соискатель, исследуя сорбционные свойства пектиновых полисахаридов по отношению к ионам металлов и билирубин, не использует пектин ревеня, что было бы актуально.

5. В подглаве 3.4 степень этерификации пектиновых веществ яблок, тыквы, корзинки подсолнечника, мандарина и свеклы с увеличением продолжительности процесса уменьшается, а ревеня и персика – увеличивается. С чем связан данный факт?

6. В подглаве 5.1 приведены результаты по алкопротекторному действию низкомолекулярных продуктов распада протопектина – олигосахаридов. Желательно было подробнее привести механизм и принцип действия полученных веществ, объяснить за счет чего наблюдается снижение токсического действия этилового спирта.

7. В подглаве 3.5 при предварительной обработке корзинки подсолнечника хлоридом натрия показан факт значительного увеличения выхода пектиновых полисахаридов. Интересно, как влияет хлорид натрия непосредственно на процесс гидролиз-экстракции?

8. В тексте диссертации присутствуют опечатки и технические погрешности.

Возникшие замечания нисколько не снижают теоретическую и практическую значимость выполненной работы.

Результаты, полученные соискателем, являются новыми и завершенными, выводы сформулированы аргументировано. Работа прошла очень большую апробацию на Международных, Республиканских конференциях, опубликованные труды, действительно, отражают основное содержание диссертации.

Следует особо отметить, что технологии, разработанные автором, дают возможность получать пектины с низкой себестоимостью, как из сухого сырья, так и из свежего. Разработанные технологии и оборудование могут быть гибко встроены в процесс производства соков и концентратов, позволяя получать пектиновые полисахариды из свежих выжимок, непосредственно после отжима соков. Таким образом, результаты диссертационной работы **Горшковой Р.М.** могут быть использованы при промышленном производстве пектиновых полисахаридов и их производных на предприятиях Республики Таджикистан: Оби Зулуд, Курган-Тюбинском, Канибадамском, Ходженском пище- и консервных комбинатах, занимающихся производством соков, нектаров и т.д.

Программное обеспечение PEKTI.NI.exe, разработанное автором, может быть использовано на предприятиях, занимающихся производством пектинов для прогнозирования выхода и физико-химических параметров целевых продуктов.

Накопленный Горшковой Р.М. огромный объем экспериментальных данных и рассчитанные параметры, могут служить справочным материалом для исследователей.

Водонабухающие и водорастворимые фракции продуктов распада протопектина, обладающие высокой сорбционной активностью, после проведения соответствующих доклинических и клинических испытаний

могут быть использованы в качестве лечебно-профилактической добавки для лиц, работающих на вредном производстве, а также при комплексной терапии заболеваний гепатобилиарной системы. Качественные пектиновые полисахариды с низкой себестоимостью могут стать эффективной альтернативой импортным дорогостоящим препаратам, таким, как Полифепам, Энтеросгель и др. энтеросорбентам, что также вносит дополнительный вклад в развитие фармакологии и медицины Республики Таджикистан.

Результаты диссертационной работы Горшковой Р.М. могут быть использованы при чтении профильных курсов не только в Филиале МГУ имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе, но в других вузах Республики Таджикистан.

#### **Публикации автора**

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

#### **Соответствие автореферата основному содержанию диссертации**

Автореферат полностью 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».

Следует отметить, что диссертация Горшковой Р.М. соответствует паспорту специальности **02.00.04- физическая химия (технические науки)** по следующим пунктам: **11-** физико-химические основы процессов химической технологии (исследование процесса распада протопектина растительного сырья в различных режимах гидролиз-экстракции – разделы диссертации 3.1-3.5, 4.1-4.3); **п. 3** – определение термодинамических

характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях (исследование процессов сорбционных свойств пектиновых полисахаридов, полученных разработанными способами – разделы 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 (исследование процесса распада протопектина растительного сырья под воздействием высокой температуры и давления – разделы диссертации 3.4 и 4.3); п.7 – макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация (оценка кинетических параметров процесса распада протопектина – разделы диссертации – 4.1- 4.3); п.10 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции (исследование алкопротекторных и сорбционных свойств продуктов распада протопектина по отношению к ионам тяжелых металлов и билирубину – разделы диссертации 5.1-5.3). Это дает основание присудить соискателю учёную степень доктора технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (технические науки).

### **Заключение**

Диссертационная работа Горшковой Р.М. на тему: «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, является самостоятельным исследованием, данные изложены просто, доступно, содержат большое количество новых научных результатов и положений, которые представлены для публичной защиты, и свидетельствуют о значимом вкладе соискателя в физическую химию. Разработанные автором технологии успешно прошли апробацию на предприятиях Республики Таджикистан. Техничко-экономическими расчетами показано, что использование предложенных технологий

позволяет производить пектин с себестоимостью на 56 – 58 % дешевле, чем зарубежные аналоги. Пектиновые полисахариды, полученные по разработанным технологиям, успешно испытаны в качестве энтеросорбентов тяжелых металлов, алкопротекторов, гепатопротекторов. Внедрение разработанных в данной работе технологий внесёт значительный вклад в экономическое развитие и повышение экологической безопасности страны. По своему содержанию, объёму, теоретической и практической значимости диссертационная работа Горшковой Р.М. соответствует пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства России от 24.09.2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Отзыв обсужден на заседании кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета 16 мая 2016 г., протокол № 12 от 16 мая 2016 г.

**Отзыв составили:**

Заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, к.х.н., доцент

 Давлатшоева Дж.А.

Д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета

 Рахимова Мубаширхон

Адрес: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, химический факультет ТНУ,  
E-mail: [muboshira09@mail.ru](mailto:muboshira09@mail.ru); тел. 918-76-90-70

Подписи заведующей кафедры физической и коллоидной химии, к.х.н., доцента Давлатшоевой Дж.А. и д.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета Рахимовой Мубаширхон **заверяю:**

И.о. начальника УК и СЧ ТНУ



Тавкиев Эмомали