

В диссертационный совет 6D.КОА-080 при
Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ
734063, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 299/2

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора
Акбарова Х.И. на диссертационную работу Шеровой Замиры
Умаралиевны на тему: «Экстракция и характеристика серицина из
шелковых отходов и композиционные материалы на его основе»,
представленной на соискание ученой степени доктора философии
(PhD) - доктор по специальности 6D060600 – Химия
(6D060606 – Высокомолекулярные соединения)

Актуальность темы диссертации. Как отмечено в диссертации Шеровой Замиры Умаралиевны, из производимого на предприятиях Республики Таджикистан шелка лишь 10–15% коконов относятся к высшей и первой категориям. Уровень отходов в производственной сфере страны достигает 25–30% от общего объема выпускаемой продукции. Разработка инновационной технологии переработки шёлка с извлечением из отходов таких новых продуктов, как шёлковая нить, композитные материалы и клеевые составы, которые могут найти применение в различных отраслях экономики Республики Таджикистан является **актуальным и востребованным направлением.**

В диссертации даётся общая характеристика серицину, который представляет собой водорастворимый гликопротеин и составляет 25-30% массы кокона. В его состав входят 18 аминокислот с полярными боковыми группами, такими как гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы, которые делают его гидрофильным белком. Он содержит большое количество серина, аспарагиновой кислоты и глицина. Серицин является глобулярным белком, состоящим из случайно свивающихся клубков и β -листов. Молекулярная масса серицина зависит от метода его экстракции и изменяется в пределах 40-400 кДа, при этом преобладающими аминокислотными группами являются серин, глицин и глутаминовая кислота.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина НАНТ на тему: «Создание носителей лекарственных и пищевых ингредиентов на основе биополимеров».

Целью данной работы является создание эффективного метода получения серицина через переработку шелковых отходов и его характеристика для дальнейшего применения в качестве компонента композиционных материалов является важной задачей в области устойчивых технологий и химии полимеров.

Необходимо отметить, что цель диссертации написана очень скромно, в ней проведены фундаментальные исследования по определению молекулярных характеристик, молекулярно-массового распределения, конформационных, гидродинамических и физико-химических свойств серицина, разработан протеин-полисахаридный комплекс для использования в качестве системы доставки биоактивных ингредиентов, созданы транспортные системы биологически активных соединений и пищевых нутриентов на основе серицина с полисахаридами в виде эмульсионных нано- и микрокапсул и изучены их терапевтические свойства.

Соответствие диссертации специальностям и направлениям науки, по которым диссертация представляется к защите. Диссертация Шеровой Замиры Умаралиевны «Экстракция и характеристика серицина из шелковых отходов и композиционные материалы на его основе», представляемая на соискание учёной степени доктора философии (PhD) - доктор по специальности соответствует следующим пунктам Паспорта номенклатуры специальностей в области химических наук Высшей Аттестационной комиссии при Президенте Республики Таджикистан по специальности 6D060600 – Химия (6D060606 –Высокомолекулярные соединения):

п. 1. Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров.

п.5. Исследование молекулярной и надмолекулярной структуры биополимеров. Выявление специфических факторов, обуславливающих их самоорганизацию.

п. 8. Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения физико-химических свойств и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации.

п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Объекты исследования: не утилизируемые отходы шёлка, образцы серицина, полученные различными методами, яблочный пектин, полифенольные соединения, экстракт прополиса, эмульсионные микрокапсулы.

В объекты исследования можно было добавить: протеин-полисахаридные комплексы и транспортные системы биологически активных соединений и пищевых нутриентов на основе серицина с полисахаридами в виде эмульсионных нано- и микрокапсул.

Методы исследования: традиционные методы экстракции с применением воды и соли, новые методы экстракции – флэш-метод и экстракция белка с применением ультразвука и др. методов. Характеристики объектов исследования проводились с применением современных методов, таких как высокоэффективная эксклюзионная жидкостная хроматография (ВЭЭЖХ), ИК-Фурье спектроскопия, микроскопия, турбидиметрическое титрование, вискозиметрия.

Дополнительно к использованным методам следует отметить получение микро- и нано-капсул методом двухстадийного формирования в эмульсии «масло в воде», при различных соотношениях серицина и пектина, а также метод получения эмульсионных микрокапсул на основе белка серицина и низкометилизованного пектина из яблочных выжимок (НМПЯ) для

капсулирования полифенольных соединений (ПФС) с применением новой технологии.

Степень новизны результатов, полученных в диссертации и научных положений, представленных к защите

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые установлено существование структуры β -листа для образца из водного экстракта и структуры случайных клубков для щелочного экстракта;
- определены молекулярные характеристики серицина и показано, что его полипептиды элюируются в 3-х макромолекулярных популяциях, основная часть которых приходится на вторую фракцию со средним значением молекулярной массы (M_w) 19,4 - 19,8 кДа;
- с применением новой технологии разработаны методы получения эмульсионных микрокапсул на основе белка серицина и низкометилизованного пектина из яблочных выжимок (НМПЯ) для капсулирования полифенольных соединений (ПФС);
- показано, что инкапсулированные ПФС в форме эмульсионных микрокапсул проявляют высокую антиоксидантную активность с минимальной концентрацией ПФС, что подтверждает сохранение их терапевтических свойств.

Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, включая 22 рисунка и 15 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и библиографического списка из 172 наименований.

Во введении обоснована востребованность темы, определены цель и основные задачи исследования, раскрыта его оригинальность, обозначена теоретическая и прикладная значимость полученных результатов, а также сформулированы основные положения, подлежащие защите.

В первой главе «Литературный обзор» проанализированы литературные данные по теме диссертации и на основе анализа обзора литературы сформулированы цель и основные задачи исследования.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» приведены характеристики исходных веществ, методы получения, анализа, определения

молекулярной массы и молекулярно-массового распределения серицина, методы двухстадийного формирования в эмульсии «масло в воде» и получения эмульсионных микрокапсул на основе белка серицина и низкометилованного пектина для инкапсулирования полифенольных соединений (ПФС) с применением новой технологии.

Очень подробно, учитывая мельчайшие подробности, написана вторая глава диссертации, посвященная методам исследования. Эта глава может служить отличным методическим пособием для научных сотрудников, докторантов и магистрантов, проводящих исследования в данном направлении.

В третьей главе «Выделение и характеристика серицина из шёлковых отходов» проведены фундаментальные исследования по определению молекулярных характеристик, ММР, гидродинамических и конформационных свойств серицина. Представлены данные по выделению и характеристике белка серицина из шелковых отходов. Проведён сравнительный анализ выхода серицина из коконных оболочек при различных условиях.

Очень интересные результаты получены на основе конформационных исследований методом ИК-Фурье спектроскопии. Анализ полос поглощения амидных, гидроксильных и карбоксильных групп показал, что макромолекула серицина характеризуется конформационной неоднородностью полимерной цепи, которая может включать последовательные участки α -спиральной и β -структурной организации, при этом их соотношение зависит от содержания воды. Исследования показали, что в зависимости от метода экстракции макромолекула серицина может находиться в различных структурах от β -листа до α -спирали. Наличие пиков 1624.0 см^{-1} и 1644.1 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям C=O амида I указывают на преимущественное существование структуры β -листа для образца из водного экстракта и структуры случайных клубков для солевого экстракта.

Методом ВЭЖХ определены такие параметры серицина, как содержание микрогеля в растворе, среднемассовая молекулярная масса,

значение полидисперсности для каждой фракции полимера, вискозиметрическим методом определены характеристическая вязкость и гидродинамический радиус.

Для анализа ММР макромолекул серицина в концентрированном растворе применяли метод турбидиметрического титрования. Анализируя полученные данные и данные литературы, диссертант приходит к мнению, что серицин полученный щелочным раствором, в основном, состоит из низкомолекулярных фракций с молекулярной массой менее 20 кДа и имеет узкое распределение по молекулярной массе. В то время серицин, полученный водной экстракцией отличается широким распределением по молекулярной массе, в которых могут содержаться макромолекулы от 20 до 200 кДа. Средняя фракция серицина с M_w 60-100 кДа, полученная водой была доминирующей фракцией белка в изученных образцах.

Третья глава, как было отмечено выше, является фундаментальной, результаты исследований подробно обсуждены и сделаны обоснованные выводы. По третьей главе в качестве замечания можно отметить следующее:

- в разделах 3.1 (с.62) и 3.2 (с.63-66) имеются повторы из введения, литературного обзора и методической части;

- раздел 3.1.2. «Анализ физико-химических и гидродинамических свойств раствора серицина во время экстракции» правильной было-бы назвать «Влияние времени солевой и водной экстракции на физико-химические и гидродинамические свойства растворов серицина».

В четвертой главе «Применение серицина в качестве композиционного материала» приведены данные по применению серицина в качестве композиционного материала в системе доставки лекарств, при смешивании с другими природными или синтетическими полимерами. Изучен процесс формирования двухслойных микрокапсул на основе комплексообразования серицина и пектина, в системе эмульсии М/В, без использования поверхностно-активных соединений, способных эффективно захватывать ЛВ и БАС. В качестве БАС были использованы ПФС прополиса и корки граната, полученные экстракцией 70% раствором этанола.

Микрокапсулы получали методом двухстадийного формирования в эмульсии «масло в воде», при различных соотношениях серицина и пектина.

С применением новой технологии были получены эмульсионные микрокапсулы на основе белка серицина и НМПЯ для инкапсулирования ПФС. Показано, что объёмы эмульсий при различных соотношениях остаются стабильны в течение нескольких дней, а с ростом доли белка серицина в системе СРЦ/НМПЯ стабильность эмульсии растёт, принимает максимальное значение при мольном соотношении белок/пектин равное 3.5. В результате проведённых исследований найдены оптимальные условия получения стабильных микрокапсул в эмульсионной системе масло/вода при различных соотношениях СРЦ/НМПЯ, с минимальным размером и максимальным количеством частиц в единице объёма, эффективно захватывающие БАС. Серицин шёлка способен формировать стабильные эмульсии с НМПЯ, в широком диапазоне соотношений СРЦ/НМПЯ 1-10. Далее диссертантом приведена оценка антиоксидантной активности эмульсионных микрокапсул с ПФС прополиса, стабилизированными комплексом серицина и пектина до и после инкапсуляции.

Таким образом, установлено, что экстракты прополиса содержат наибольшее количество ПФС и флавоноидов. ПФС инкапсулированные в виде эмульсионных микрокапсул, стабилизированные белком серицина и яблочным пектином, показали высокую антиоксидантную активность с минимальной концентрацией ПФС, что подтверждает сохранение их терапевтических свойств. Установлено, что получение эмульсии с высокой степенью инкапсулирования полифенольных соединений, при 100-кратном разбавлении показало высокую антиоксидантную активность.

Выводы (стр. 124-125) включают фундаментальные научные аспекты теоретической направленности и предложения по практическому внедрению полученных результатов исследования.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, указанных в диссертации

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертации Шеровой Замиры Умаралиевны гарантируется детальным и комплексным анализом научных работ ведущих отечественных и зарубежных исследователей и экспертов.

В исследовании Шеровой З.У. применены признанные методы обработки данных и научной аргументации результатов их анализа. Автор грамотно использовал комплекс научных методов, включая системный, абстрактно-логический, химико-статистический, сравнительный, химико-математический методы, методы аналогий и экспертных оценок. Эти подходы обеспечивают объективность и обоснованность научных положений и выводов, представленных в диссертации.

Объективность и достоверность рекомендаций, сформулированных в диссертации Шеровой З.У. подтверждаются значительным объемом публикаций по теме исследования в научных изданиях, рецензируемых Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан и ВАК РФ. Диссертационное исследование, направленное на углубление инновационных процессов и развития химической отрасли в Республике Таджикистан, подчеркивает значительный личный вклад автора в развитие полимерной науки, что подтверждается как теоретической глубиной работы, так и практическими рекомендациями для внедрения в промышленность.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций

по их использованию

Научная значимость диссертационного исследования заключается в том, что разработанные автором теоретико-методологические подходы вносят существенный вклад в развитие полимерной химии, улучшение методологии её изучения и теории в области полимерных материалов. Эти разработки имеют важное значение для профильных научно-исследовательских учреждений, а также могут быть использованы при преподавании соответствующих дисциплин в высших учебных заведениях, специализирующихся на химии и материаловедении.

Результаты диссертации представляют собой актуальную научную базу для разработки инновационных полимерных материалов с заданными свойствами, а также для составления стратегии по внедрению этих материалов в различные отрасли промышленности. Эти достижения способствуют углублению исследований в области полимерной химии и применению новых полимерных технологий в химической, медицинской и упаковочной промышленности Республики Таджикистан.

Практическая и экономическая значимость. Тема диссертационного исследования включена в приоритетные направления научных и научно-технических разработок Республики Таджикистан на период 2021-2025 годы. Работа над решением данной проблемы ориентирована на развитие экономики, укрепление продовольственной безопасности страны, а также на создание инновационных функциональных продуктов питания и лекарственных препаратов. Использование серицина, полученного из шелковых отходов, способствует снижению экологической нагрузки за счет переработки вторичных ресурсов и создания биоразлагаемых материалов, что отвечает принципам устойчивого развития.

Социальная значимость данного исследования обусловлена его вкладом в развитие экологически безопасных и биосовместимых материалов, которые могут найти широкое применение в медицине, фармацевтике, косметологии и пищевой промышленности. Разработка натуральных биоматериалов и инновационных носителей для доставки лекарств открывает новые возможности для повышения доступности и эффективности фармацевтических препаратов, улучшения качества медицинской помощи и создания безопасных упаковочных решений. Кроме того, применение серицина в функциональном питании и производстве БАДов способствует укреплению здоровья населения и профилактике заболеваний.

Публикация результатов диссертации в рецензируемых научных изданиях

По результатам исследования диссертантом опубликованы 33 работы, в том числе 4 статьи в журналах международной базы «Scopus», 9 статей в

журналах из Перечня ВАК при Президенте Республики Таджикистан и Российской Федерации, 1 патент Республики Таджикистан.

Основные результаты работы докладывались и получили положительную оценку на 15 международных и 4 отечественных конференциях.

Соответствие оформления диссертации требованиям Высшей аттестационной комиссии при Президенте Республики Таджикистан

По содержанию и по форме изложения диссертация Шеровой Замиры Умаралиевны соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание учёной степени доктора философии (PhD) - доктор по специальности 6D060600 – Химия (6D060606 – Высокомолекулярные соединения) согласно Порядку присуждения учёных степеней (Приложение 2 к постановлению Правительства Республики Таджикистан от 26 июня 2023 года, №295).

Замечания к диссертационному исследованию

По диссертационной работе имеются следующие пожелания и замечания:

- в диссертации приведены результаты определения порога осаждения методом турбидиметрического титрования и по изгибу на кривой зависимости мутности раствора серицина от объёмной доли осадителя делается вывод об ММР макромолекул серицина и приводятся различные значения ММ для различных фракций (с.99,100), но данные о расчетах ММ не приводятся;

- исследования ВЭЖХ и турбидиметрического титрования проведены при различных концентрациях. Какова сопоставимость результатов определения молекулярных характеристик и ММР методами ВЭЖХ и турбидиметрического титрования?

- в работе для определения конформационных свойств серицина использован такой современный метод, как ИК-Фурье спектроскопия. Для подтверждения полученных результатов желательно было проведение ЯМР исследований;

- желательно было исследовать коллоидно-химические свойства (для определения стабильности системы - поверхностное натяжение, для

определения типа эмульсии - электропроводность) эмульсионных микрокапсул на основе белка серицина и НМПЯ для инкапсулирования ПФС;

- какова чистота полученного серицина и отвечает-ли он требованиям пищевой и фармацевтической промышленности?

- проведение SEM исследований дали бы дополнительную информацию о морфологии, размеров капель и фазового распределения компонентов;

- определение элементного состава серицина с помощью SEM EDS исследований убедительно показали-бы чистоту полученного продукта.

Следует отметить, что вышеприведенные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на высокий теоретический уровень диссертационной работы.

Соответствие научной квалификации соискателя учёной степени

Полученные научные результаты соответствует предъявляемым требованиям к научным работам, отражает наличие у Шеровой З.У. соответствующей научной квалификации для соискания ученой степени доктора философии (PhD) - доктор по специальности 6D060600 – Химия (6D060606 – Высокомолекулярные соединения), включая освоенные навыки научного исследования и умения на высоком уровне организовать научно-исследовательскую работу, самостоятельно определять пути и средства достижения поставленной цели и задач. Диссертация написана в научном стиле, ясным языком, с использованием принятой терминологии.

Общее заключение по диссертации

В целом, диссертационная работа Шеровой Замиры Умаралиевны на тему: «Экстракция и характеристика серицина из шелковых отходов и композиционные материалы на его основе», выполнена на высоком научно-практическом уровне и представляет законченную научно-квалификационную работу.

Автореферат и опубликованные работы автора в достаточной степени отражают основное содержание диссертационной работы.

По актуальности избранной темы, научной новизне, авторского подхода к проблеме и обоснованности полученных научных результатов,

теоретической и практической значимости, данная диссертационная работа полностью отвечает всем квалификационным признакам диссертации доктора философии (PhD) - доктор по специальности 6D060600 – Химия (6D060606 – Высокомолекулярные соединения), и требованиям Порядка присвоения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Республики Таджикистан от 30 июня 2021 года, JN№267 (в редакции Постановления Правительства Республики Таджикистан от 26 июня 2023 года, №295) а ее автор Шерова Замира Умаралиевна заслуживает присуждения ученой степени доктора философии (PhD) - доктор по специальности 6D060600 – Химия (6D060606 – Высокомолекулярные соединения).

Зав.кафедрой физической и коллоидной химии
Национального университета
Узбекистана им.Мирзо Улугбека
доктор химических наук, профессор

Акбаров Х.И.

Проректор НУУз по международным связям

Ширинова Р.Х.

Подпись д.х.н., проф. Акбарова Х.И. заверяю:

Начальник ОК НУУз им. Мирзо Улугбека

Тураев Б.Р.

« 5 » апреля 2025 года

Адрес: 100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, Алмазарский район,
улица Университетская 4

Тел: (+998) 90 176 80 49

E-mail: akbarov_kh@rambler.ru

