

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

Диссертация Горшковой Р.М. посвящена изучению процессов деструкции протопектина растительного сырья и разработке эффективных методов выделения различных фракций продуктов распада протопектина: водонабухающих (сетчатых) компонентов, водорастворимых пектиновых веществ и олигосахаридов, а также разработке научных основ современных высокопроизводительных энергосберегающих технологических процессов переработки растительного сырья с целью получения пектиновых веществ с комплексом ценных свойств для пищевой и фармацевтической промышленности.

Актуальность диссертационной работы связана прежде всего с необходимостью более глубокой переработки сельскохозяйственного сырья с целью обеспечения растущего населения продовольствием, высококачественным лечебным питанием и созданием профилактических препаратов в связи с ухудшением состояния окружающей среды, а также для детоксикации работников горно-добычающей и химической промышленности и жителей мест, подвергшихся загрязнению радиоактивными изотопами в результате аварий на атомных электростанциях.

Пектиновые вещества (ПВ) относятся к кислым полисахаридам, в состав которых входят остатки 15-ти моносахаридов. ПВ содержатся в клеточных стенках высших растений в виде протопектина, их структура и свойства зависят от вида растения, степени его зрелости, сорта и других факторов. В связи со сложностью строения и разнообразием сырья в настоящее время отсутствует простая и эффективная технология их получения. Пектиновые полисахариды являются ценными питательными веществами и широко применяются в пищевой промышленности в качестве желирующих компонентов, а также входят в состав косметических средств и фармпрепаратов в качестве детоксикантов. Свойства пектиновых полисахаридов зависят от основных физико-химических параметров: содержания галактуроновой кислоты, степени этерификации и молекулярной массы. Высокоэтерифицированные пектины (степень этерификации больше 50%) образуют стабильные гели и используются в пищевой промышленности, а со степенью этерификации меньше 50% – в фармацевтической промышленности, поскольку обладают ярко

выраженными хелатирующими и комплексообразующими свойствами и проявляют широкий спектр биологической активности.

В настоящее время разработано несколько технологий производства ПВ, основанных на деструкции сетчатых макромолекул протопектина: химический гидролиз, ферментативный гидролиз, механическая деструкция и др. Применение физических методов деструкции позволяет получать ПВ с высоким выходом и хорошим качеством, но требует применения специального оборудования. Ферментативный метод позволяет проводить гидролиз в мягких условиях, но требует применения специфических ферментов. Наиболее широко применяется в промышленности метод химического гидролиза под действием минеральных кислот в статическом режиме. Однако он имеет ряд существенных недостатков: длительное воздействие агрессивной среды эктрагента при повышенной температуре приводит к снижению молекулярной массы целевого продукта вследствие деструкции макромолекул протопектина и ПВ (до олигосахаридов) и ухудшению физико-химических показателей качества и потребительских свойств. В связи с этим актуальным является изучение закономерностей процесса гидролиза протопектина в динамическом режиме, при повышенной температуре и давлении с целью разработки научных высокопроизводительных основ переработки различного растительного сырья и получения высококачественных ПВ. **Это определяет основную цель, научную и практическую значимость диссертации Горшковой Р.М.**

Горшковой Р.М. **впервые проведено** сравнительное исследование гидролиза протопектина 13-ти видов растительного сырья различного происхождения в статическом и динамическом режиме в зависимости от параметров процесса. Изучена кинетика процесса; влияние скорости потока элюента, давления, температуры и pH среды на скорость гидролиза, а также на состав и выход конечных продуктов – водонабухающих и водорастворимых полисахаридов, их молекулярную массу и свойства.

Диссертация Гошковой Р.М. объемом 370 стр. состоит из введения; аналитического обзора, приведенного в первой главе; главы второй, в которой описаны методики, выполненных экспериментальных исследований; главы третьей, посвященной процессу гидролиз-экстракции протопектина из различного растительного сырья; главы четвертой по кинетике распада протопектина; главы пятой, в которой рассмотрены результаты исследования сорбционных свойств пектинов и их биологической активности, указаны перспективные области практического применения пектинов, выделенных из корзинок подсолнуха и других растений (энтеросорбенты, гепато- и алкопротекторы), приведены данные о потребности и экологической эффективности производства пектинов из вторичных ресурсов пищевой промышленности, предложена принципиальная технологическая схема получения пектиновых полисахаридов. В конце диссертации приведены выводы, список

цитируемой литературы и приложение, в котором представлены акты о внедрении разработанной автором технологии производства пектиновых полисахаридов и выпуске их опытных партий, акты биологических испытаний на безвредность полученных по новой технологии пектинов, их алко-, гепатопротекторном и детоксирующем действии.

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации в связи с необходимостью разработки новых безопасных, высокопроизводительных, энергосберегающих технологий производства пектиновых полисахаридов из отходов переработки растительного сырья в пищевой промышленности. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены общие сведения, касающиеся классификации, структуры, свойств и методов получения пектиновых полисахаридов и областей их применения. Детально рассмотрены основные технологические стадии процесса получения пектинов, проведен сравнительный анализ существующих технологий и сделан вывод о целесообразности разработки технологии, основанной на сокращении продолжительности контакта пектиновых веществ с гидролизующим агентом с целью снижения влияния побочных реакций и сохранения нативной структуры пектина.

Во **второй главе** кратко изложены основные экспериментальные методы, описывающие сбор и подготовку исходного сырья, его предварительную обработку; методы гидролиз-экстракции, фракционирования и концентрирования гидролизата; аналитические методики определения моносахаридного состава галактуроновой кислоты, степенье этерификации и др.

В **третьей главе** детально рассмотрен процесс гидролиз-экстракции протопектина из сырья, полученного из различных источников, исследовано влияние вида и качества исходного сырья, а также способа его получения на выход ПВ, их физико-химические свойства. Проведено сравнительное изучение процесса гидролиза протопектина растительного сырья в 3-х режимах: статическом при температуре 89-100 °С в течение 60 мин., который применяется в промышленности; статическом при температуре выше 100 °С (100-140 °С) под давлением (1-3 атм.) продолжительностью 5 мин.; динамическом при температуре 85 °С при пропускании через сырье гидролизующего агента в течение 60 мин. Установлено, что наибольшая деструкция протопектина происходит при повышенной температуре и давлении, а соотношение компонентов полисахаридов (микрогели, пектиновые вещества, олигосахариды) изменяется в широком диапазоне в зависимости от источника сырья, тогда как содержание галактуроновой кислоты и степень этерификации изменяются в меньшей степени. Для более глубокого понимания механизма деструкции протопектина исследована кинетика процесса для каждого режима гидролиза, оценена энергия активации, а также значения кажущихся констант разрыва связей в протопектине и микрогелях в

зависимости от pH среды, установлено, что микрогели гидролизуются быстрее протопектина. Это свидетельствует о том, что гидролиз протопектина является сложным процессом, состоящим из нескольких стадий превращения сетчатого полимера в редко-сшитый и разветвленный, а затем в линейный. Скорость реакций, протекающих на соответствующих стадиях, определяется режимами гидролиза.

Таким образом, проведено сравнительное изучение эффективности общепринятого и применяемого в промышленности статического метода гидролиз-экстракции продуктов распада протопектина и методов, разработанных автором: динамического и статического при повышенном давлении (более 1 атм.) и температуре выше 100 °С. Показано, что новые методы резко сокращают продолжительность взаимодействия сырья с гидролизующим агентом и существенно уменьшают деструкцию пектинов, обеспечивают для всех видов использованного сырья высокий выход целевых продуктов с оптимальными физико-химическими характеристиками.

Особое внимание в диссертации уделено переработке корзинок подсолнуха, поскольку они являются перспективным доступным многотоннажным сырьем для получения пектиновых полисахаридов. Ежегодно отходы при производстве подсолнечного масла достигают более 150 млн. тонн, из которых можно получить не менее 15 млн. тонн высокометилированных полисахаридов. Следует отметить, что ПВ подсолнечника имеют высокую степень этерификации, молекулярную массу $\sim 200 \times 10^3$ и по своим свойствам не уступают пектинам из цитрусовых и яблок.

Трудности в переработке корзинок подсолнечника обусловлены высоким содержанием в нем жировосковых и балластных веществ, а также Ca^{2+} , который способствует образованию сетчатых структур за счет формирования ионных связей между макромолекулами пектиновых полисахаридов. Отсутствие эффективной технологии переработки этого сырья обусловлено малой изученностью и сложностью процесса гидролиза протопектина подсолнечника. Автором работы предложено включить в технологический процесс стадию удаления жировосковых веществ с помощью органических растворителей, а ионов кальция – обработкой растворами HCl или NaCl, чтобы повысить выход целевых продуктов.

Важными технологическими операциями при производстве пектиновых веществ являются фракционирование продуктов гидролиза, очистка и выделение. Для этого применяют центрифugирование, осаждение спиртом, концентрирование и сушку. Разработанный автором метод гидролиза в динамическом режиме дает возможность одновременно в одном аппарате колоночного типа проводить гидролиз и разделение экстракта на фракции, содержащие компоненты, отличающиеся по своим физико-химическим параметрам. Для снижения энергоемкости процесса концентрирования и очистки диссертант успешно применил мембранные технологии, отработал оптимальные условия проведения

процесса с учетом специфики пектиновых полисахаридов, получаемых из различных сырьевых источников.

Результаты, представленные в этой главе, доказывают наличие общих закономерностей гидролиза протопектина различных растений.

В **четвертой главе** приведены данные по исследованию кинетики деструкции протопектина при различных режимах гидролиза. Оценены основные кинетические параметры процесса, рассчитаны константы скорости разрыва связей в протопектине и микрогелях, исследован мономерный состав продуктов гидролиза, предложен механизм распада протопектина. Показано, что процесс гидролиза протопектина резко ускоряется при повышении давления и температуры, что служит основой для разработки высокоэффективной технологии производства высококачественных пектиновых веществ. С целью оценки влияния различных параметров на отдельные стадии процесса гидролиз-экстракции диссертант провел математическое моделирование процесса получения пектиновых полисахаридов, разработал полнофакторную математическую модель «Пектин», которая позволяет на стадии проектирования производства определить оптимальные параметры процесса получения пектиновых веществ высокого качества с максимальным выходом.

В **пятой главе** представлены результаты исследования биологической активности ПВ в опытах на животных. У олигосахаридов выявлено ярко выраженное алкогротекторное действие, проявляющееся в снижении уровня алкогольной интоксикации при совместном введении этанола и олигосахаридов. Это проявляется в существенном снижении продолжительности наркотического сна и увеличении латентного периода сна. Поскольку пектиновые полисахариды являются полиэлектролитами, то они проявляют комплексообразующие свойства в отношении ионов металлов и могут быть использованы как детоксицирующие пищевые добавки для связывания и выведения тяжелых металлов из организма. В диссертации исследованы сорбционные свойства пектинов, выделенных из разных сырьевых источников, в отношении экотоксикантов свинца и меди в сравнении с активированным углем. Наиболее высокие металлосвязывающие свойства показали микрогели пектиновых веществ, детоксицирующее действие которых было подтверждено в опытах на животных. Микрогели ПВ активно связывали билирубин, а также проявляли гепатопротекторный эффект при отравлении животных четыреххлористым углеродом.

Таким образом, пектиновые вещества, полученные по разработанным диссертантом технологиям, безвредны и могут быть рекомендованы для углубленного изучения и последующего применения в качестве детоксицирующих и профилактических средств.

Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность выводов обусловлены использованием автором современных представлений о структуре и свойствах пектиновых полисахаридов и их химических превращениях; воспроизводимостью

экспериментальных данных, полученных при использовании стандартных физико-химических, физических и химических методов исследования (газовая и жидкостная хроматография, вискозиметрия, УФ-спектроскопия, функциональный и элементный анализ и др.), а также сертифицированных приборов и оборудования с привлечением методов системного анализа и математического моделирования.

Основные результаты диссертационной работы прошли широкую апробацию на отечественных и международных конференциях (40 докладов) и опубликованы в рецензируемых научных журналах (27 статей) и 4-ех патентах. Анализ публикаций позволяет сделать заключение о значимости и определяющем вкладе автора в получение экспериментальных данных и объяснение результатов.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выдвигаемые на защиту положения полностью соответствуют изложенным в работе результатам и заявленным целям исследования.

Считаю, что диссертационная работа Горшковой Р.М. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, в ходе которого получены важные как в фундаментальном, так и прикладном отношении результаты.

Вместе с тем некоторые частные аспекты обсуждаемой диссертационной работы, как и любого большого научного исследования, требуют дополнительного пояснения, вследствие чего возникли следующие вопросы:

1. В тексте диссертации многократно говорится о том, что полученные пектины имеют оптимальные параметры и свойства. Однако не указывается, каковы требования и какими количественными и качественными показателями должны характеризоваться эти вещества. Существуют ли на них технические условия, фармацевтические статьи?
2. Значительную долю в продуктах гидролиза составляют микрогели, однако они мало исследованы и охарактеризованы. Какова их структура и размер? Это сетчатые или разветвленные полимеры или ассоциаты макромолекул? Исследовались ли их растворы методом светорассеяния?
3. Значительная часть работы касается гидролиз-экстракции в динамическом режиме. Этот метод перспективен? Предпринимались ли попытки масштабирования этого процесса или исследование проводилось исключительно с использованием небольшой лабораторной установки, размер которой не указан?

Диссертационная работа содержит ряд неточностей и недостатков, связанных с оформлением. Так, на стр. 25 ошибочно указывается, что строение пектиновых макромолекул описывается конформациями «ванна», «кресло» и «вогнутая ванна», хоть известно, что

макромолекулы могут иметь конформации стержня, клубка и глобулы. Встречаются неудачные выражения, например, «кинетика выхода» (стр. 154, 174), «воздействие температуры» (стр. 78, 132 и др.)

Поскольку микрогели не образуют истинного раствора, то ошибочно определять характеристическую вязкость микрогелей и, соответственно, молекулярную массу. Размеры макромолекул и молекулярная масса в этом случае определяются другими методами, например, светорассеянием.

В таблицах и графических зависимостях не указывается погрешность и точность измерений. В таблицах (стр. 138, 139 и др.) введен показатель S г/г, однако в списке сокращений этот показатель и его расшифровка отсутствует.

В некоторых таблицах (стр. 25-40 и др.) не указаны единицы измерения компонентов и функциональных групп. Это масс.% или мол.%?

Считаю, что приведенные замечания не снижают достоверности результатов, обоснованности выводов и общую высокоющую оценку диссертационной работы Горшковой Р.М.

В целом диссертационная работа Горшковой Р.М. является важным полным и законченным исследованием. Представленные в работе результаты, а также технологические методы и приемы вносят существенный вклад в решение фундаментальной научной проблемы – развитие представлений о свойствах, структурных и химических превращениях природных сетчатых полисахаридов, а также в решение важной практической задачи, связанной с разработкой научных основ современной высокотехнологичной, энерго- и ресурсосберегающей технологии производства пектиновых веществ из доступного растительного сырья для пищевой и фармацевтической промышленности.

Диссертационная работа Горшковой Р.М. по актуальности, научной новизне и практической значимости, объему, обоснованности научных результатов отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук. Работа соответствует критериям пункта 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 года.

Дополнительно отмечаю. **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** (при исследовании 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** (при

исследовании 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** (при исследовании 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** (при оценке 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** (при исследовании сорбционных свойств продуктов распада протопектина по отношению к ионам тяжелых металлов и билирубину – разделы диссертации 5.1-5.3).

Это дает основание присудить соискателю ученую степень доктора технических наук по специальности **02.00.04 Физическая химия (Технические науки)**.

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН,
заслуженный изобретатель РФ, научный руководитель
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Евгений Федорович Панарин
«18» мая 2016 г.

Адрес:
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
Тел. (812)323-74-07, факс (812)328-68-69,
e-mail: panarin@hq.macro.ru
Панарин Евгений Федорович

