

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Слободовой Дары Александровны на тему: «Физико-химические свойства функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Д.А. Слободовой посвящена изучению процесса распада протопектина различных сырьевых источников в потоке реакционного раствора с одновременным фракционированием продуктов реакции в виде сетчатых полимеров – микрогеля, разветвленных – пектиновых веществ и низкомолекулярных – олигосахаридов, а также изучению физико-химических свойств изолированных фракций и продуктов на их основе.

Актуальность и важность темы исследования обусловлена прежде всего необходимостью обеспечения независимости Российской Федерации в части производства высококачественных функциональных пектиновых полисахаридов, необходимых для производства желеино-пастильных изделий, джемов, йогуртов, соков и другой продукции в пищевой промышленности; важного компонента лечебно-профилактического питания для лиц, занятых на производствах с вредными и особо вредными условиями труда, а также энтеросорбентов для терапии заболеваний желудочно-кишечного тракта, гепатобилиарной, эндокринной и сердечно-сосудистой систем; компонента многих лекарственных и косметических средств и др. Несмотря на востребованность продукта и наличие достаточной сырьевой базы отечественное крупномасштабное производство пектина отсутствует.

В настоящее время разработано множество способов получения пектиновых полисахаридов: кислотная гидролиз-экстракция, ферментативный гидролиз, механохимические методы и др. Они имеют свои преимущества и недостатки, но объединяет их невозможность получения химически чистых однородных целевых продуктов. Данный факт объясняется тем, что пектиновые полисахариды являются очень сложными и лабильными высокомолекулярными соединениями, структура и свойства которых сильно варьируются в зависимости от источника сырья, степени его зрелости, условий произрастания и др. Для пектина характерна неоднородность по молекулярной массе, структуре, составу и конформации, что приводит к получению набора полимергомологов с усредненными значениями молекулярной массы, степени этерификации и содержания звеньев галактуроновой кислоты. В связи с этим для изучения структуры и физико-химических параметров, а также для практического применения пектиновых полисахаридов, особенно для медицины и фармацевтики, необходимо проведение фракционирования. Ввиду практически полной идентичности свойств полимергомологов и невозможности применения

таких стандартных методов органической химии как возгонка, кристаллизация и фракционная разгонка, это является достаточно сложной задачей. Методы фракционирования, применяемые для пектиновых полисахаридов, такие, как дробное растворение, дробное осаждение, седиментация, турбидиметрическое титрование основаны на их способности к растворению и на свойствах растворов. Одним из наиболее эффективных является метод хроматографического фракционирования. Особенно важным является то, что данный метод применим для фракционирования полимеров с низким значением молекулярной массы. В связи с этим актуальным является изучение закономерностей влияния условий проведения гидролиз-экстракции в потоке реакционной среды, основанной на принципах элюационной хроматографии, на кинетику распада протопектина (ПП) и физико-химические свойства получаемых продуктов. Это определяет **основную цель, научную и практическую значимость** диссертационной работы Слободовой Д.А.

Диссертационная работа Слободовой Д.А. является продолжением систематических исследований процесса получения пектиновых полисахаридов, а также создания продуктов и лекарственных средств на их основе, проводимых одной из старейших пектиновых международных научных школ, что подтверждает высокую **степень разработанности темы**.

Работа охватывает полный жизненный цикл объекта исследования: получение пектиновых полисахаридов, изучение их физико-химических свойств, практическое применение полученных веществ. Обращает внимание чрезвычайно большой объем проделанной автором экспериментальной работы.

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

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, 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.

Хорошо согласуемые между собой результаты работы являются базисом решения актуальной проблемы, имеющей важное как научное, так и прикладное значение и **соответствуют поставленным в исследовании целям и задачам диссертационной работы**.

Достоверность результатов работы обеспечивается:

- использованием хорошо зарекомендовавших себя физико-химических методов исследования растительных полисахаридов по хорошо отработанным методикам;

- использованием взаимодополняющих современных методов исследования, таких как вискозиметрия, спектрофотометрический, комплексонометрический анализ, ГЖХ, ВЭЖХ и др.

- хорошей корреляцией результатов экспериментов автора с имеющимися в литературе данными, а также с расчетными данными;

- высокой воспроизводимостью и успешным масштабированием разработанных способов в промышленных масштабах.

Новизна полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы Слободовой Д.А. является несомненной и заключается в установлении механизма распада протопектина растительного сырья в потоке реакционного раствора под воздействием атмосферного и повышенного давления, выявлении влияния факторов процессов гидролиз-экстракции на физико-химические свойства образующихся фракций пектиновых полисахаридов и расчёте кинетических параметров соответствующих последовательных процессов гидролиз-экстракции протопектина.

Слободовой Д.А. впервые установлено, что воздействие высокого давления и температуры при гидролиз-экстракции в потоке реакционной среды приводит к смещению реакции распада протопектина в сторону формирования водорастворимых компонентов. Выявлен двухэтапный механизм процесса распада ПП: вначале из клеточной стенки растения экстрагируется биополимер с сетчатой структурой, затем происходит фракционирование продуктов реакции по механизму гель-хроматографии. Слободовой Д.А. впервые методом комбинированного фракционирования в потоке реакционного раствора получены изолированные фракции микрогеля и пектиновых веществ, отличающиеся по составу, структуре, и молекулярной массе (ММ), составлена взаимосвязь характеристической вязкости и ММ в рамках уравнений Марка-Куна-Хаувинка. Реологические характеристики пектиновых полисахаридов изучены в широком диапазоне температур, выявлены вещества с низкой температурой замерзания. Изучены кинетико-термодинамические закономерности сорбции ионов тяжёлых металлов и токсинов изолированными фракциями микрогеля и пектиновых веществ различного происхождения. Установлено, что сорбционный процесс носит смешанный характер и соответствующие свойства пектиновых полисахаридов напрямую зависят от концентрации свободной галактуроновой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов

Теоретическая значимость диссертационной работы Слободовой Д.А. состоит в установлении механизма последовательного распада протопектина, приводящего к образованию продуктов реакции в виде биополимеров с различной структурой и свойствами, расчете кинетических параметров

соответствующих процессов, выявлении взаимосвязи «структура – свойства», что вносит существенный вклад в развитие физической химии применительно к сложнейшему природному макромолекулярному комплексу - протопектину.

Практическая значимость работы состоит в создании новых технологий получения функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе, их успешном внедрении в производство пектинов для пищевой промышленности в порошкообразной форме, а также в производство высокоэффективного энтеросорбента – пектиновых напитков «ТеЗиС». Несомненной заслугой автора является изучение нового класса биополимеров – пектиновых олигосахаридов, выявление их криопротекторных свойств и биологической активности, позволивших разработать на их основе инфузионные растворы двойного назначения для восполнения острой и массивной кровопотери, пригодные для хранения, транспортировки и применения в экстремальных климатических условиях.

Оценка содержания диссертации, её завершенность

Диссертация Слободовой Д.А. написана в классическом стиле и представляет собой рукопись объемом 202 страницы, состоит из введения, трех глав и приложений. Работа иллюстрирована 44 рисунками, 43 таблицами. Список использованной литературы включает 299 наименований.

Структура и оформление диссертации соответствуют требованиям, установленным п. 30 «Положения о диссертационном совете».

Во введении содержится обоснование актуальности темы диссертации, цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту. Сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе изложены сведения, содержащиеся в первоисточниках, о строении пектиновой макромолекулы. Подробно рассмотрено влияние основных физико-химических параметров пектиновых полисахаридов различного происхождения на их свойства: растворимость, вязкость, гелеобразующую и сорбционную способность. Подчеркнуто, что лимитирующими характеристиками, определяющими свойства пектиновых полисахаридов, являются содержание в них галактуроновой кислоты, степень этерификации ее карбоксильных групп и молекулярная масса. Показано, что на химическое строение и, соответственно, на физико-химические свойства целевых продуктов влияет не только вид растительного сырья, но также способ и условия получения пектинов, в связи с чем дан детальный анализ существующих методов получения пектина, таких как кислотная гидролиз-экстракция, солевая экстракция, ферментативный гидролиз, механохимия, гидролиз-экстракция в динамическом режиме, а также комбинированные методы извлечения пектина.

Учитывая необходимость проведения фракционирования для получения однородных пектиновых полисахаридов, подробно рассмотрены сведения, направленные на совмещение стадий гидролиз-экстракции и фракционирования. При этом подчеркнута, что в современной литературе отсутствует точное определение понятия «фракции пектиновых полисахаридов». Показано, что неопределенность номенклатуры обусловлена сложностью состава не только самой пектиновой макромолекулы, но и строением стенки растительной клетки, в связи с чем автором приведены подробные сведения об архитектуре растительной клеточной стенки и области локализации протопектина в виде сетчатого матрикса, соединенного с компонентами клеточной стенки различными типами связи. Выявлено, что все методы основаны на поэтапном воздействии на исходное растительное сырье нескольких видов гидролизующих агентов (вода, хелатирующие агенты, кислоты, щелочи и т.д.). в связи с чем в литературе используются термины: «водорастворимые фракции», «хелаторастворимые», «щелочнорастворимые», «экстрагируемые водорастворимые», «неэкстрагируемые кислотные», «бароводорастворимые фракции» и др. Детально рассмотрены способы получения данных фракций, их физико-химические параметры и свойства. В результате автором сделан вывод, что данные, полученные рядом исследователей, демонстрируют неоднородность пектиновой макромолекулы, чувствительной к воздействию внешних и внутренних факторов, обуславливая необходимость разработки метода, позволяющего изучить, как процесс гидролиз-экстракции, формирования экстрагируемых веществ, так и физико-химические параметры, структуру и свойства полученных продуктов реакции, а также выявить взаимосвязь «структура-свойство», что в значительной мере пролило бы свет на строение одного из представителей сложнейшего класса биополимеров – пектиновых полисахаридов.

Выполненный автором обзор литературы содержит 201 ссылку. Он является достаточно полным и объективным, затрагивающим все аспекты исследований автора.

Во второй главе приведены методики подготовки сырья, проведения гидролиз-экстракции в статическом режиме и в потоке реакционной среды под воздействием атмосферного и повышенного давления, выделения высокомолекулярной фракции – микрогеля, водорастворимой – пектиновых веществ и низкомолекулярной – олигосахаридов. Также приведены методики определения содержания галактуроновой кислоты, степени этерификации, нейтральных сахаров, кальция, методы определения вязкости, молекулярно-массовых и реологических характеристик, а также сорбционной способности пектиновых полисахаридов.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований распада протопектина растительного сырья и изучения физико-

химических свойств пектиновых полисахаридов. Данную главу можно разделить на три достаточно большие части: изучение процесса распада протопектина различного сырья в потоке реакционного раствора, исследование неоднородности пектиновой макромолекулы и изучение физико-химических свойств продуктов распада протопектина – полученных изолированных фракций микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов.

Сравнительными исследованиями распада протопектина в статическом режиме, являющимся основой большинства существующих технологий получения пектиновых полисахаридов (метод сравнения), в потоке реакционного раствора при атмосферном давлении (метод комбинированного фракционирования), в потоке реакционного раствора при повышенном давлении (метод барофракционирования) установлено, что рН реакционной среды является одним из лимитирующих факторов, определяющих эффективность процесса гидролиз-экстракции протопектина. При этом действие кислотности гидролизующего агента, независимо от вида сырьевого источника и режимов получения, представляет собой комбинацию ряда параллельно протекающих процессов, включающих как каталитические реакции, так и извлечение ионов кальция из макромолекулярного комплекса с сетчатой структурой с образованием полисахаридов с линейной и разветвленной структурой.

Установлено, что новые, разработанные автором методы, имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционным способом проведения гидролиз-экстракции, позволяя при высоком выходе сохранить нативную полимерную структуру, чистоту и оптимальные физико-химические параметры за счёт своевременного изолирования проэкстрагированных макромолекул. Повышенное давление при барофракционировании позволяет регулировать процесс в сторону формирования водорастворимых фракций целевых продуктов. Также неотъемлемым преимуществом гидролиз-экстракции в потоке реакционного раствора является возможность получения высокоочищенных пектиновых полисахаридов в широком диапазоне рН.

Подчеркнуто, что для получения однородных химически чистых продуктов распада протопектина необходимо проведение фракционирования. В связи с этим автором предложен способ, позволяющий одновременно в одном реакторе колонного типа проводить гидролиз-экстракцию и разделение экстракта на фракции, отличающиеся по своим физико-химическим параметрам. Представленные результаты доказывают наличие общих закономерностей распада протопектина различных сырьевых источников.

Для более глубокого понимания механизма распада протопектина, используя содержание галактуроновой кислоты (ГК) в качестве индикатора, автором изучена кинетика процесса при атмосферном, а также при повышенном давлении, оценены значения энергии активации, а также

значения кажущихся констант разрыва связей ГК в протопектине и в микрогеле. Доказан двухступенчатый характер распада протопектина в потоке реакционной среды: экстрагирование сетчатого полимера – микрогеля из клеточной стенки и последующего фракционирования продуктов реакции по механизму гель-хроматографии. Установлен факт значительного ускорения процесса получения высококачественных пектиновых полисахаридов под воздействием повышенного давления в сторону увеличения выхода водорастворимых фракций продуктов распада протопектина, обогащенных звеньями галактуроновой кислоты.

Приведены экспериментальные данные изучения вязкостных и молекулярно-массовых характеристик полученных фракций микрогеля и пектиновых веществ, составлена взаимосвязь характеристической вязкости и молекулярной массы в рамках уравнения Марка-Куна-Хаувинка, рассчитаны значения соответствующих констант, охарактеризована интенсивность взаимодействия полимеров с растворителем. Выявлено достаточно высокое совпадение значения характеристической вязкости исходного полимера со средним значением данной величины по всем фракциям, высокое совпадение экспериментальных и расчетных значений молекулярной массы что доказывает успешность применения разработанного подхода к совмещению процессов гидролиз-экстракции и хроматографического разделения пектиновых полисахаридов с получением однородных, чистых веществ.

Изучены реологические характеристики фракций пектиновых веществ и олигосахаридов в широком диапазоне температур. Впервые выявлена способность олигосахаридов снижать температуру замерзания композиций с их включением, что дало возможность разработать на их основе лекарственные средства специального назначения.

На примере ионов тяжелых металлов, белков и токсинов изучены кинетико-термодинамические закономерности сорбционных процессов в изолированных фракциях микрогеля и пектиновых веществ. Экспериментальные данные обработаны при помощи уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха, Лагергрена, Хо-Маккея, Бойда-Адамсона и Морриса-Вебера. Установлено, что сорбционный процесс в изученных случаях представляет собой совокупность параллельно и последовательно идущих процессов с диффузией в качестве скоростьопределяющей стадии и химической реакцией, определяющей эффективность процесса. Выявлена взаимосвязь структуры пектиновых полисахаридов с сорбционными свойствами, которые зависят от концентрации свободной галактуроновой кислоты.

Показано, что полученные данные легли в основу технологии производства функциональных продуктов на основе пектиновых полисахаридов: пектинового напитка бренда «ТеЗиС» с высокими сорбционными свойствами по отношению к билирубину, холестерину, мочевиной кислоте, глюкозе в крови и др., а также способа получения

эффективных изотонических и гипертонических инфузионных растворов для восполнения острой и массивной кровопотери.

Диссертационная работа Слободовой Д.А. завершается выводами, в полной мере отражающими содержание диссертации, а также приложениями, содержащими: а) экспериментальные и расчетные данные состава, физико-химических параметров и свойств пектиновых полисахаридов, полученных из свекловичного жома и корзинок подсолнечника (в основном тексте диссертации данные представлены, преимущественно, на примере протопектина помело); б) акт внедрения результатов диссертационной работы в производство медицинского (пектиновых напитков бренда «ТеЗиС») и пищевого пектина на базе ООО «МЕЗОН» и отчет о клинических исследованиях эффективности пектиновых напитков «ТеЗиС».

Диссертационную работу характеризует внутреннее единство всех частей. Работа Слободовой Д.А. написана грамотным научным языком, хорошо оформлена и содержит большой объем иллюстрационного материала в виде таблиц и рисунков. Цитирование оформлено корректно, ссылки на авторов, источники заимствования, соавторов оформлены в соответствии с критериями, установленными пунктом 14 «Положения о присуждении ученых степеней».

При этом, несмотря на глубокое физико-химическое осмысление автором исследуемых очень сложных систем, достаточно обоснованное кинетическое и термодинамическое описание протекающих в них процессов и других достоинств диссертационной работы, по ней имеются следующие вопросы и замечания по оформлению и представлению результатов исследования:

1. Автором выполнен достаточно обширный и информативный обзор литературы. Было бы желательно сделать по нему краткое заключение, облегчающее восприятие информации.

2. Диссертация и автореферат перегружены большим количеством сокращений таких, как: КФр, Бфр, ГК, СЭ, МГ и др.

3. Неясно, при каком значении рН гидролизующего раствора получены экспериментальные данные в таблице 1, стр. 68.

4. Пектин относится к кислым полисахаридам, что объясняет его способность сорбировать ионы тяжелых металлов. При этом автором приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о его способности связывать мочевую кислоту, билирубин и др. За счет чего происходит сорбция в данных случаях?

5. Глава 3 содержит большой объем экспериментальных и расчетных данных. Как уже отмечено, она состоит из трех частей. Было бы желательно каждую из них выделить в отдельную главу.

6. Насколько целесообразно использовать повышенное давление при получении пектина?

7. Из работы следует, что комплексы микрогеля и лактоглобулина далее использовались для создания лекарственных средств. Неясно, для чего было нужно исследовать кинетику и термодинамику сорбции лактоглобулина микрогелем? Насколько прочны полученные композиции? Обратим ли данный процесс?

8. В диссертации и автореферате местами встречаются технические, грамматические и стилистические ошибки, а также опечатки.

Сделанные замечания и пожелания не умаляют основных достоинств рассматриваемой диссертационной работы.

Работа Слободовой Д.А. прошла всестороннюю апробацию на многочисленных отечественных и зарубежных конференциях и других научных форумах. Основные результаты диссертационной работы получили полное отражение в 19 публикациях, из которых 8 работ опубликовано в журналах Перечня ВАК и приравненных к ним, а также 45 материалах и тезисах конференций, симпозиумов, семинаров и 1 патенте.

Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Слободовой Д.А. «Физико-химические свойства функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержащую решение важной задачи – научного обоснования механизма формирования продуктов распада протопектина различного сырья в потоке реакционного раствора при атмосферном и повышенном давлении в виде изолированных фракций микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов с выраженными функциональными свойствами, имеющей важное значение для развития фундаментальных представлений о физико-химических свойствах, структурных и химических превращениях природных сетчатых полимеров в физической химии, а также практической задачи, связанной с разработкой научных основ современных высокотехнологичных ресурсосберегающих технологий производства пектинов для пищевой промышленности и медицины. Диссертация написана Слободовой Д.А. самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора в физическую химию пектиновых полисахаридов.

Диссертационная работа Слободовой Д.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. - Физическая химия (химические науки), в частности: п.12. - физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов (подглавы диссертации 3.1, 3.2, 3.4, 3.5); п.3 - Определение термодинамических характеристик процессов на

поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях (подглавы диссертации 3.6, 3.7, 3.8, 3.9); п.7 - макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация (подглава диссертации 3.3).

Таким образом, по актуальности, новизне полученных результатов, их теоретической и практической значимости диссертационная работа Слободовой Д.А. «Физико-химические свойства функциональных пектиновых полисахаридов и продуктов на их основе» соответствует п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор, Слободова Дара Александровна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

15 марта 2024г.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
(05.17.06 – технология и переработка
полимеров и композитов),
академик РИА, главный редактор
АНО «Редакция журнала
«Химические волокна»

Мачалаба Николай Николаевич

141009, Московская область, Г.О. Мытищи
г. Мытищи, ул. Колонцова, д. 5,
Автономная некоммерческая организация
«Редакция журнала «Химические волокна»
+79109331215
Email: machalaban@mail.ru