Вх. No 317
Получено на 22.04 2015 г.

Р Е Ц Е Н З И Я

на дисертационния труд на тема **„Екстракция и химична модификация на алгинати от морски водорасли и приложението им в хранителната промишленост”**, представена от **магистър инженер Здравко Кралчев Манев** за придобиване на образователна и научна степен **„доктор”** по професионално направление 5.12. Хранителни технологии, научна специалност 02.11.12.Технология на плодовите и зеленчукови консерви

от **доц. д-р Николай Апостолов Кирчев**, УХТ-Пловдив, назначен за рецензент със Заповед № 9 от 02.04.2015 г. на Директора на Института за изследване и развитие на храните – Пловдив и решение на Научното жури от 03.04.2015 г.

Във връзка с изработването на настоящата рецензия ми бяха предоставени всички необходими материали съгласно ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение. Представеният към дисертацията автореферат е написан на 50 стандартни страници, съдържа 14 таблици, 19 фигури и 2 снимки. Авторефератът вярно и точно отразява основните постижения на дисертационната работа.

Магистър инженер Здравко Кралчев Манев е роден на 22.05.1986 г. От 2005 г. до 2010 г. последователно добива образователните степени „бакалавър” по специалност „Химия и микробиология на храните” и „магистър” по специалност „Анализ и контрол на хранителните продукти” в УХТ. От 01.02.2012 г. до 01.02.2015 г. е редовен докторант по докторска програма „Технология на плодовите и зеленчукови консерви”, професионално направление 5.12. Хранителни технологии към Института за изследване и развитие на храните, Пловдив.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 149 стандартни страници, съдържа 21 таблици, 30 фигури и 6 снимки. Цитирани са 182 литературни източника, от които 7 на кирилица и 175 на латиница. Част от материалите, включени в дисертацията, са отпечатани в три научни публикации, две от които в Bul. J. of Agr. Sci и една в Agr. Sic

and Tehnol., която е под печат. В трите публикации инж. Манев е първи автор.

Дисертацията включва следните раздели: Литературен обзор, Цел и задачи, Суровини, Материали и методи за анализ, Резултати и обсъждане, Обобщени изводи, Приноси и Литературни източници. Отделните части са добре балансирани по обем. Дисертационният труд е написан на добър професионално научен език, с добър стил, стегнато и прегледно. Материалът се чете и възприема много лесно.

Избраната за научното изследване тема е актуална и навременна, тъй като алгиновата киселина, респективно натриевият алгинат и модифицираните алгинати намират все по-широко приложение в хранителната промишленост за производство на нискокалорични желета, използват се като сгъстители и емулгатори, пенообразуватели и пеностабилизатори на хранителни емулсии. Научни изследвания от този характер, които могат да доведат до едно бъдещо производство у нас на подобни продукти, трябва да бъдат оценявани по достойнство и поощрявани.

В литературният обзор последователно е направена характеристика на кафявите морски водорасли по химичен състав, съдържание на алгинова киселина и други съпътстващи полизахариди. Особено внимание е обърнато на вида *Cystogeira barbata*, срещащ се във водите на нашето Черноморие. Представени са съвременни методи за екстракция на алгиновата киселина от водораслите, за пречистване и фракциониране на кисели полизахариди, за определяне на молекулната им маса. Показан е механизмът на действие на желиращите агенти и сгъстители, сравнени са различни методи за определяне на желирната сила и еластичност на желетата. Подобаващо внимание е отделено на химичната модификация на алгиновата киселина, засягаща карбоксилната и хидроксилните групи. Показани са възможности за приложение на алгинатите в хранителната промишленост.

Анализът на известното в литературата дава основание на дисертанта да направи следните заключения:

① В литературата липсват достатъчно данни за химичния състав на кафявите морски водорасли от вида *Cystogeira barbata*.

② Не са правени изследвания за извличане на алгинова киселина от този вид водорасли.

③ Много малко са изследванията в областта на химичната модификация на алгиновата киселина.

④ Не е изучена достатъчно антимикробната активност на дериватите на алгиновата киселина.

⑤ У нас липсват данни за приложение на алгинати като структуроопределящи хидроколоиди в хранителната промишленост.

От направените заключения правилно и точно следват поставената цел и задачи.

1. Физикохимична характеристика на кафявите морски водорасли *Cystogeira barbata* от Черно море, района на гр. Варна.
2. Разработване на модифициран метод за високотемпературна алкална екстракция на алгинова киселина от посочените водорасли.
3. Химична модификация на алгиновата киселина.
4. Определяне на микробната инхибираща активност на получените алгинови деривати.
5. Приложение на получените алгинати в хранителната промишленост.

В раздела „Суровини, материали и методи за анализ" подробно и точно са описани изходните суровини, химикалите и реактивите, използвани в хода на изследванията. Подробно са описани методиките, по които се извършват изследванията и придружаващите ги анализи. Особено внимание е обърнато на получаването на производни на алгиновата киселина, на определяне на естерификационната степен на метилираната алгинова киселина, определяне на степента на амидиране и естерификация на амидираната алгинова киселина, определяне на степента на сукциниране на заместената с остатък от янтърна киселина алгинова киселина. Използвани са съвременни методи за доказване на получените деривати на алгиновата киселина.

Основният раздел на дисертацията „Резултати и обсъждане" започва с пълна физикохимична характеристика на кафявите водорасли от вид *Cystogeira barbata* от три района около гр. Варна. Определени са сухо вещество, пепелно съдържание, количество алгинова киселина, общ

белтък, общи мазнини, общи захари, общи полифеноли и съдържание на елементите магнезий, фосфор, арсен, кадмий и олово.

За по-нататъшните изследвания авторът се спира на водораслите от района на нос „Св. Атанас", които се характеризират с най-високо съдържание на алгинова киселина и най-ниско съдържание на съпътстващи полифеноли.

В хода на изследванията е разработен модифициран метод за високотемпературна алкална екстракция на алгинова киселина, характеризиращ се главно с подходящо предварително промиване на водораслите със 70 % солнокисел етанол, целящ инактивиране на ензимите, отстраняване на калциевите йони, разкъсване на връзките между алгиновата киселина и останалите полизахариди (главно целулоза). Тази предварителна операция води до рязко покачване на добива. Друг важен момент в предлагания метод е обработката на алкалния воден разтвор на алгиновата киселина с активен въглен в продължение на 30 – 40 минути и последващо филтруване, което довежда до отстраняване на съпътстващите багрилни вещества и полифеноли, в резултат на което се повишава чистотата на крайния продукт. Важен момент е също обработката на получената алгинова киселина с перхидрол, при което се подобрява цвета на продукта. Чрез прилагане на модифициран метод за екстракция е увеличен добивът на алгинова киселина 3,6 пъти, в сравнение с класическия метод и освен това е повишена чистотата (полиуронидното съдържание) до 89,24 %. Получената алгинова киселина се характеризира с много добър показател M/G, равен на 1,04, което показва, че е добър желеобразувател.

В хода на изследванията са получени производни на алгиновата киселина: метилов естер (метилалгинат), киселинен амид (алгинамид) и естер на алгиновата киселина с янтърна киселина (алгинилсукцинат). Получените деривати са идентифицирани с IR-спектри и им е направена пълна физикохимична и реологична характеристика (водна активност, характеристичен вискозитет, молекулна маса, степен на статично набъбване, степен на естерификация, степен на амидиране, полиуронидно съдържание). Изучена е пенообразуващата способност (стабилност и плътност на пяната) на получените деривати. Направена е пълна термофизична характеристика на алгиновата киселина и получените от нея деривати чрез диференциален термичен термогравиметричен анализ,

като е показано, че най-висока температура на термостабилност има алгинилсукцинатът.

От проведените изследвания за определяне на инхибираща активност на алгиновите деривати върху някои щамове микроорганизми се вижда, че алгинамидът и метилалгинатът проявяват антимикробна активност към Грам-положителния бактериен вид *Bacillus cereus* и инхибират растежа на Грам-отрицателните бактерии *Helicobacter pylori NBIMCC 3731* и *Salmonella spp. NBIMCC 1423*.

Намерено е подходящо приложение на получените деривати на алгиновата киселина в хранителната промишленост. Получени са алгинатни перли с помощта на водни разтвори на натриев алгинат, калциеви соли и захароза. Получени са нискокалорични желеобразуващи продукти, като е изучено влиянието на концентрацията на алгината, вида и концентрацията на калциевата сол (калциев дихлорид и калциев дилактат) и количеството на захарозата върху здравината на желето. Показано е, че източникът на калциевите соли е от съществено значение. По-добри резултати се получават при използване на калциев дихлорид. Представена е обобщена блок - схема за получаване на нискокалорични алгинови желирани продукти. Направен е сензорен анализ за формиране на органолептичен профил на нискокалоричен плодов желиран продукт. Проучени са възможностите за използване на алгиновите деривати като емулгатори на дисперсни системи. Проведени са изследвания с напитката „айрян", към която са прибавени разтвори от различни алгинови производни – натриев алгинат, метилалгинат, алгинамид и алгинилсукцинат, в концентрации от 0,1 % до 0,5 %. Показано е, че стабилност на дисперсната система се постига при концентрация 0,5 % на дериватите.

Представените обобщени изводи са доста обширни, но правилно и точно отразяват постигнатото в хода на научното изследване.

Към представения материал могат да бъдат направени някои забележки или по-скоро неизяснени въпроси.

① Как да се обясни фактът с голямата разлика в пепелното съдържание (от 16,28 % до 2,69 %) на водораслите от един и същ вид и един и същ район, при положение, че литературните данни от цял свят показват пепелно съдържание на кафявите водорасли от 11 % до 44 %?

② Защо са избрани водораслите от нос „Св. Атанас", а не от „Русалка"?

③ Липсват литературни данни за добива на алгинова киселина по високотемпературната алкална екстракция. Тази липса води до невъзможност за точно сравняване на данните за добивите.

④ Има ли данни по кое от звената на алгиновата киселина M или G и по коя хидроксилна група става сукцинирането?

Приноси на дисертационния труд

Научни приноси

1. За първи път е направена пълна химична и физикохимична характеристика на наши Черноморски кафяви водорасли от вида *Cystogeira barbata* и е определено съдържанието на алгинова киселина в тях.

2. Направена е химична модификация на алгинова киселина, като са получени нейни производни: метилов естер на алгиновата киселина (метилалгинат), киселинен амид на алгиновата киселина (алгинамид) и за първи път естер на алгиновата киселина с янтърна киселина (сукцинилалгинат).

3. Направена е физикохимична и химична характеристика на получените алгинати и производни на алгиновата киселина (водна активност, характеристичен вискозитет, молекулна маса, степен на набъбване, степен на естерификация, степен на амидиране, полиуронидно съдържание).

4. Установени са факторите, влияещи върху желиращата способност на алгинатите.

5. Доказана е пенообразуваща и емулсионна способност на алгинатите.

Научно – приложни приноси

1. Разработен е модифициран метод за високотемпературна алкална екстракция на алгинова киселина от вида водорасли *Cystogeira barbata*. Методът се характеризира с висок добив, високо полиуронидно съдържание (чистота) на получаващия се продукт и много добър търговски вид (цвят).

2. Получени са нискокалорични плодови желирни продукти с участие на алгинати и им е направена физикохимична и органолептична характеристика.

Заключение

Дисертационният труд представлява едно всестранно и задълбочено научно изследване върху възможностите за получаване на алгинова киселина с висок добив и високо полиуронидно съдържание от наши Черноморски водорасли от вида *Cystogeira barbata*. Получената алгинова киселина е модифицирана по химически път, като са получени метилов естер и киселинен амид и за първи път алгинилсукцинат. На получените деривати е направена пълна химична и физикохимична характеристика и е намерено практическо приложение като желеобразуватели, емулгатори и пенообразуватели за хранителната промишленост. Получените резултати са правилно интерпретирани и част от тях представляват принос в научен и научно – практичен аспект. В хода на изследванията инж. Манев показва, че може самостоятелно да си поставя експериментални задачи, правилно и с вещина да ги решава, да използва съвременни методи за анализ, задълбочено и аналитично да интерпретира резултатите. Считам, че са изпълнени всички изисквания на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение и с убеденост предлагам на уважаемото Научно жури да присъди на магистър инженер Здравко Кралчев Манев образователната и научна степен „доктор" по професионално направление 5.12. Хранителни технологии, научна специалност 02.11.15. Технология на плодовите и зеленчукови консерви.

17.04.2015 г.
Пловдив

Рецензент:
(доц. д-р Н. Кирчев)