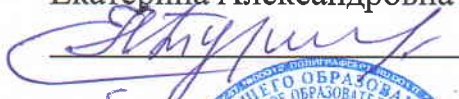


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего обра-
зования «Казанский (Приволжский) феде-
ральный университет»,

д.ф-м.н.

Екатерина Александровна Турилова



« 5 »

2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Ву Хоанг Иен
«Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами
на основе молекулярно-импринтированных полимеров»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Актуальность темы исследования. Пищевые консерванты широко представ-
лены среди пищевых добавок и используются для увеличения сроков хранения про-
дуктов питания, смягчения требований к их упаковке, транспортировке и хранению,
а также вы связи с желанием производителя сохранить органолептические качества
продукта в течение всего срока хранения. Хотя современные консерванты, как пра-
вило, жестко регламентированы и при правильном использовании не представляют
вреда для здоровья человека, сохраняется опасность проявления индивидуальных
аллергических и иных реакций, особенно при нарушении условий хранения продук-
та питания или рекомендаций по нормам его потребления. Современные методы ин-
струментального анализа обеспечивают надежное и высокочувствительное опреде-
ление консервантов. Однако они требуют достаточно дорогого оборудования, усло-
вий стационарной аналитической лаборатории и квалифицированного персонала.
Альтернативные подходы, включая создание специализированных сенсоров, являет-
ся привлекательным решением там, где необходим быстрый надежный предвари-
тельный контроль состава пищевых добавок. В связи с вышесказанным, *цель дис-
сертации*, связанная с реализацией принципа молекулярного импринтинга при со-
здании пьезоэлектрических сенсоров на распространенные консерванты – бензоат

натрия и сорбат калия – представляется *актуальной, научно и практически значимой*.

Для достижения указанной цели автором были сформулированы и последовательно решены задачи, связанные получением молекулярно-импринтированных полимеров на полиимидной основе, провести сравнение их сорбционной способности относительно неимпринтированных аналогов, а также выбрать условия получения пленок молекулярно импринтированных полимеров на пьезосенсорах и далее апробировать полученных варианты сенсоров на безалкогольных напитках.

Диссертация Ву Хоанг Иен изложена на 115 страницах текста компьютерной верстки и состоит из Введения, четырех глав («Обзор литературы», «Объекты и методы анализа», «Исследование свойств селективных материалов сенсоров», «Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами»), Заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (153 библиографических описания работ отечественных и зарубежных авторов) и приложений, содержащих некоторые исходные данные физико-химической характеристики полученных полимерных материалов, исходные данные измерения и др.). Основной текст диссертации содержит 24 рисунка и 23 таблицы.

Во *Введении* обоснована актуальность темы проведенного исследования, охарактеризована степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту. Определены степень достоверности результатов, личный вклад автора и сведения по апробации диссертации на конференциях различного уровня и в публикациях.

Глава 1 «Обзор литературы» начинается с общего описания консервантов и сферы их применения с упором на обнаруженные токсические эффекты и аллергические реакции. Далее рассмотрены методы анализа консервантов с использованием в хроматографии, спектрофотометрии и титриметрии. Несмотря на название подраздела, описание локализовано двумя консервантами – бензоатом и сорбатом. Которые в дальнейшем были использованы в качестве темплата и аналита. Заключительная часть главы посвящена портативным аналитическим устройствам – химическим сенсорам, с особым опором на варианты пьезоанализа. В рамках обзора литературы также приводится описание самой концепции получения молекулярных отпечатков, хотя ее, возможно, следовало выделить в отдельный раздел, поскольку применение молекулярно-импринтированных полимеров не ограничивается сенсорными технологиями. В настоящее время они скорее используются в качестве сорбентов.

Характеризуя обзор литературы в целом, следует отметить, что он дает адекватную оценку современного состояния дел в области применения, регулирования содержания и анализа основных консервантов в пищевой промышленности. В качестве общего замечания нужно отметить на необходимость более глубокой характеристики проблемы применения пьезосенсоров в конденсированной среде. В частности, следовало указать, что уравнение Зауэрбрея справедливо только для анализа газов, но есть подходы, учитывающие вязко-эластичные свойства среды, помимо неточного и неудобного варианта *deer-and-dry*. Также было бы полезно дать сводку прекурсоров молекулярно-импринтированных полимеров, описанных в литературе в связи с сенсорной тематикой.

Глава 2 «Объекты и методы исследования» содержит подробное описание объектов исследования – сорбата калия и бензоата натрия, - а также содержащих их безалкогольных напитков. Помимо этого, приводится краткое описание оборудования и методик спектрофотометрического и ИК-спектроскопического исследования объектов исследования и хроматографических методов определения консервантов (тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография). Помимо этого, приводится протокол пьезометрического определения аналитов, способы получения молекулярно-импринтированных полимеров и методы электронной микроскопии изучения твердых образцов. Представленная информация позволяет сделать заключение о *достоверности* полученных научных результатов и их обсуждения.

В *Главе 3 «Исследование свойств селективных материалов сенсоров»* автором определены некоторые параметры молекулярно-импринтированных полимеров, полученных при различном соотношении прекурсоров и темплата в реакционной смеси. С точки зрения сенсорных приложений, наиболее важными являются параметры количества отпечатков (термин достаточно условен, речь идет о количестве удерживаемого при полимеризации темплата), и сорбции темплатов на полимерных покрытиях после их удаления на стадии синтеза полимера. Результаты представлены для кратного соотношения мономеров смеси. Сравнение зависимостей удерживаемых аналитов от их концентрации в растворе дает явное преимущество полимерам, полученным по технологии молекулярного импринтинга, над полимерами без отпечатков. Участие водородных связей в координации молекул темплата на стадии синтеза полимера косвенно подтверждается данными ИК-спектроскопии. Далее с помощью сканирующей силовой микроскопии был установлен рельеф полимерных пленок при различных способах нанесения предреакционной смеси и установлено значимое различие в микрорельефе покрытий для молекулярно импринтированных и

неимпринтированных пленок. По результатам измерений предпочтение было отдано нанесению покрытия путем штампования.

Глава 4 «Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами» содержит описание результатов измерения содержания модельных аналитов в стандартных растворах и объектах анализа – безалкогольных напитках. На первом этапе была установлена обратимость процесса включения аналита и повторяемость чувствительности его определения в серии до 21 цикла сорбции-десорбции. Далее были построены градуировочные зависимости (в полулогарифмических координатах) и определены параметры селективности и импринтинг-фактора. Установлено, что использование бензоата в качестве темплата показало более высокую эффективность молекулярного импринтинга, чем в случае сорбата. Нетривиальны результаты, сравнивающие селективность абсорбции солей и соответствующих им кислот. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено». В случае контроля состава безалкогольных напитков референсным методом анализа выступила ВЭЖХ. Критерий Фишера показал равнозначность методик определения и отсутствие систематической погрешности.

Характеризуя диссертацию Ву Хоанг Иен в целом, следует отметить, что это завершенная научная работа, обладающая внутренней целостностью, логичностью построения, новизной и научной значимостью результатов, согласующихся с современными представлениями и механизме формирования и особенностях применения технологии молекулярного импринтинга применительно к химическим сенсорам.

Диссертация отличается несомненной **научной новизной**. Она связана с выявлением факторов, определяющих селективное порообразование и возможность определения индивидуальных консервантов путем варьирования соотношения мономеров в предполимеризационной смеси и способа ее нанесения на пьезосенсор. Также научной новизной отличаются результаты исследования микроморфологии получаемых пленок и возможности установления эффективности импринтинга по соотношению нано- и мезопор в пленке.

Практическая новизна исследования связана с установлением рабочего режима формирования пленки путем штампования для получения более воспроизводимых параметров получаемого покрытия, а также в оценке характеристик определения аналитов в безалкогольных напитках.

Несмотря на общее положительное заключение о диссертации, к ней имеются замечания принципиального характера.

1. Экспериментальная часть не содержит описания вариантов нанесения шпателем и штампования, что затрудняет оценку возможности достижения столь высокой повторяемости толщины пленки и распределения пор при указанных способах формирования модифицирующего покрытия.

2. Необходимо пояснить выбор пределов варьирования состав предреакционной смеси и установить факторы, определяющие изменение параметров адсорбции, но для этого придется значительно увеличить объем эксперимента. По четырем смесям это сделать затруднительно.

3. Результаты сканирующей силовой микроскопии не дают представления о толщине покрытия, для этого необходимо получать транссекции пленок и представлять соответствующие снимки. Также определять поровое распределение необходимо по гистограммам, а не цветовой шкале.

4. Описание результатов определения аналитов в продуктах питания и пищевых продуктах искусственно разделено между двумя подглавами, хотя на самом деле речь идет о идеологически одном этапе работы. Чай, напитки на основе минеральной воды упоминаются и там, и там.

5. Тот факт, что бензойная / сорбиновая кислоты не дают значимого различия в массе покрытия по сравнению с бензоатом и сорбатом на соответствующим образом синтезированных полимерах с молекулярными отпечатками на самом деле очень странен. Это заставляет задуматься о влиянии pH на результаты определения, поскольку равновесие диссоциации кислот с образованием аналитов не является заторможенным. Автор нигде не рассматривает влияние кислотности среды на характеристики определения. Как быть с напитками, pH которых может различаться? Как быть с отсутствием влияния лимонной кислоты, которая в силу собственной кислотности неизбежно изменит соотношение соли и кислоты (сорбат/сорбиновая кислота и бензоат/бензойная кислота) в модельном растворе?

Указанные замечания не меняют общей положительной оценки диссертации. Полученные результаты опубликованы в 8 статьях в научных изданиях. Рекомендованных ВАК, и 7 тезисах доклада и материалов конференций.

Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации. Результаты исследований докладывались на конференциях различного уровня и известны научной общественности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия согласно направлениям исследований 2. Методы химического анализа, 3. Аналитические приборы, 8. Методы маскирования. Разделения и концентри-

рования, 10. Анализ органических веществ и материалов и 13. Анализ пищевых продуктов.

С результатами диссертационной работы следует ознакомить научные центры, работающие в области пьезометрического анализа и сорбционных методов концентрирования и разделения - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Липецкий государственный технический университет, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (Москва), Институт геохимии и аналитической химии им В.И.Вернадского РАН (Москва), а также ведомственные лаборатории контроля качества пищевых продуктов.

Считаем, что диссертационная работа Ву Хоанг Иен «Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров» соответствует требованиям пунктов 9-10 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским/докторским диссертациям, как научно-квалификационная работа, в которой в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития методов пьезометрического анализа пищевых продуктов и полимерных технологий разделения и концентрирования органических веществ. Автор работы, Ву Хоанг Иен, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Евтюгиным Геннадием Артуровичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии Химического института им.А.М.Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», протокол № 10 от «29» мая 2023 г.

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Тел.: +7 (843) 939-29-03

Электронная почта: public.mail@kpfu.ru

Сайт: https://kpfu.ru

Директор Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

д.х.н., профессор

Зиганшин Марат Ахмедович

Отзыв составил

Заведующий кафедрой аналитической химии

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

д.х.н., профессор

Геннадий Артурович Евтюгин

г.Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

тел. 8-843-2337491,

e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

29.05.2023 г.

