

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.1.5.01 РХТУ им. Д. И. Менделеева
по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук
аттестационное дело № 28/23
решение диссертационного совета
от 29 ноября 2023 года, протокол № 6

О присуждении учёной степени кандидата химических наук Ершову Вадиму Алексеевичу, представившему диссертационную работу на тему: «Гидрозоле серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства» по научной специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические).

Диссертационная работа принята к защите 17 октября 2023 года диссертационным советом РХТУ.1.5.01 РХТУ им. Д. И. Менделеева (протокол № 5).

Состав диссертационного совета утверждён в количестве 21 человека приказом и. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева от 06 декабря 2022 года № 553А «О создании диссертационного совета РХТУ.1.5.01».

Соискатель Ершов Вадим Алексеевич, 1995 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», программа бакалавриата по направлению подготовки 05.03.06 «Экология и природопользование» и получил квалификацию бакалавра (диплом бакалавра 107704 0139025, дата выдачи 20 июня 2017 года); в 2019 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», программа магистратуры по направлению подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование» и получил квалификацию магистра (диплом магистра 107731 0177475, дата выдачи 02 июля 2019 года); в 2023 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», программа аспирантуры по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», направленность (профиль) 03.02.08 «Экология» (диплом об окончании аспирантуры 107734 0245633, дата выдачи 05 июля 2023 года).

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». В период подготовки диссертации (01.09.2019-31.08.2023) Ершов Вадим Алексеевич являлся аспирантом кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Окончательная формулировка темы диссертационной работы утверждена на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» 31.01.2023 (протокол № 6).

Научный руководитель – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), РХТУ им. Д. И. Менделеева, Тарасова Наталия Павловна.

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор **Перминова Ирина Васильевна**, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова;
- доктор химических наук, профессор **Кустов Леонид Модестович**, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук;
- доктор химических наук, доцент **Дементьева Ольга Вадимовна**, главный

научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Основные положения и выводы диссертационного исследования изложены в 20 научных работах, в том числе: в 6 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Все публикации подготовлены в соавторстве.

Основные научные результаты представлены в следующих публикациях:

1. Abkhalimov E. Determination of the concentration of silver atoms in hydrosol nanoparticles / E. Abkhalimov, V. Ershov, B. Ershov // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 18. – P. 3091. DOI: 10.3390/nano12183091.

Предложен и обоснован простой метод определения концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля по оптическому поглощению межзонных электронных переходов в УФ-области ($\lambda = 250$ нм). Данный метод позволяет, не прибегая к дополнительным инструментам и методам анализа, рассчитывать содержание металлического серебра на фоне присутствия этого металла также в ионной форме, анализируя оптические спектры поглощения гидрозоля.

2. Ershov V. Photochemical synthesis of silver hydrosol stabilized by carbonate ions and study of its bactericidal impact on *Escherichia coli*: direct and indirect effects / V. Ershov, N. Tarasova, E. Abkhalimov, A. Safonov, V. Sorokin, B. Ershov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23. – № 2. – P. 949. DOI: 10.3390/ijms23020949

Описано получение гидрозолей серебра, содержащих сферические наночастицы серебра методом фотохимического восстановления Ag^+ в присутствии оксалат-ионов. Установлено, что получаемые данным методом наночастицы серебра ингибируют рост клеток *Escherichia coli* в диапазоне концентраций $\sim 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ моль л^{-1} . Выращивание клеток в присутствии наночастиц серебра вызывает потерю пилей, а также деформацию и разрушение клеточной мембраны. Предложен механизм антибактериального действия, заключающийся в косвенном действии ионов Ag^+ , высвобождаемых в результате окислительного растворения наночастиц и прямом (контактном) действии наночастиц на бактериальные клетки, которое выражается в изменении морфологии и разрушении клеток.

3. Ershov V. Evolution of electronic state and properties of silver nanoparticles during their formation in aqueous solution / V. Ershov, N. Tarasova, B. Ershov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. – V. 22. – № 19. – P. 10673. DOI: 10.3390/ijms221910673.

Описано формирование наночастиц серебра и изменение электронного состояния на их поверхности при восстановлении Ag^+ в присутствии оксалат-ионов под воздействием УФ-излучения. Установлено, что в процессе формирования наночастиц серебра полоса локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) возрастает по интенсивности, сужается и пик полосы смещается в УФ-область от $\lambda = 402$ до 383 нм. Поглощение межзонных электронных переходов ($\lambda \leq 250$ нм) также возрастает по интенсивности, однако без изменения формы и положения. Изменение формы и положения пика полосы ЛППР наночастиц серебра в процессе формирования последних вызвано увеличением концентрации свободных электронов в частицах ввиду восстановления Ag^+ на поверхности и разрядкой радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Количественное соотношение между сдвигом пика полосы ЛППР и электронной плотностью получено на основании теории Ми-Друде. Наблюдаемый сдвиг на 19 нм соответствует увеличению концентрации электронов в наночастицах примерно на 10%.

4. Ershov V.A. Electronic state of silver nanoparticles during their photochemical formation in a deaerated aqueous solution / V.A. Ershov, N.P. Tarasova, B.G. Ershov // *Dokl. Chem.* – 2020. – V. 495. – № 1. – P. 171-174. DOI: 10.1134/S0012500820110026.

Впервые обнаружен и обоснован эффект увеличения электронной плотности в наночастицах серебра в процессе их образования при фотохимическом восстановлении ионов Ag^+ в присутствии оксалата. Эффект вызывает смещение полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса и уменьшение ее ширины от 402 до 383 нм. Выявлена количественная взаимосвязь между величиной сдвига полосы и плотностью электронов. Наблюдаемый сдвиг на 19 нм соответствует увеличению концентрации электронов в наночастицах примерно на 10%. Обнаруженный эффект, возможно, является общим и для других металлов и влияет на эффективность протекания разнообразных каталитических реакций с участием металлов в наноразмерном состоянии.

5. Abkhalimov E. V. “Pure” silver hydrosol: nanoparticles and stabilizing carbonate ions / E.V. Abkhalimov, V.A. Ershov, B.G. Ershov // J. Nanoparticle Res. – 2019. – V. 21. – № 5. – P. 93. DOI: 10.1007/s11051-019-4538-x.

Разработан метод синтеза чистого гидрозоля серебра, содержащего только наночастицы серебра и стабилизирующие их гидрокарбонат-ионы. Для этой цели раствор, содержащий соли серебра и щавелевой кислоты, подвергали воздействию УФ-излучения импульсной ксеноновой лампы низкого давления. Облучение инициировало восстановление Ag^+ оксалат-ионами с образованием наночастиц металлов и гидрокарбонат-ионов. Последние обеспечивают электростатическую защиту наночастиц за счет образования двойного электрического слоя. Варьирование условий процесса (концентрации серебра и оксалата, условия ультрафиолетового облучения, наличие воздуха и т.д.) позволяет получать гидрозоли серебра с размером наночастиц в диапазоне от 5 до 30 нм. Гидрозоль стабилен в течение нескольких месяцев.

6. Abkhalimov E. V. An aqueous colloidal silver solution stabilized with carbonate ions / E.V. Abkhalimov, V.A. Ershov, B.G. Ershov // Colloid J. – 2017. – Vol. 79. – № 6.

Разработан метод получения стабильного “чистого” гидрозоля серебра, который содержит наночастицы со средним размером 10 нм и стабилизирующие их карбонат-ионы. Метод состоит в фотохимическом восстановлении ионов серебра оксалат-ионами, которые при этом генерируют карбонат-ионы. Гидрозоль изучен методами оптической спектроскопии, электронной микроскопии и динамического рассеяния света.

Апробация результатов научного исследования подтверждена публичными докладами на 14 научных конференциях (съездах, симпозиумах, конгрессах): 5 всероссийского и 9 международного уровня, за последние пять лет, а также публикациями в материалах вышеуказанных мероприятий.

Личный вклад автора составляет 75 % и заключается в анализе научной литературы; планировании, подготовке и проведении экспериментов; обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации.

На диссертацию поступили отзывы:

1. **Официального оппонента** – доктора химических наук, профессора **Перминовой Ирины Васильевны**, главного научного сотрудника МГУ имени М. В. Ломоносова.

В отзыве указывается, что тема работы актуальна, отмечены научная новизна исследования и полученных результатов, практическая значимость работы. Оппонент характеризует диссертацию как завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне. Указано, что результаты представляют интерес для широкого круга организаций и учебных заведений, включая научно-исследовательские и ведомственные организации, занимающиеся приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники, а также организации и лаборатории, специализирующиеся на разработке методов синтеза антибактериальных препаратов и наночастиц. Результаты работы могут быть применены в работе Министерства природных ресурсов и экологии.

В отзыве отмечены следующие замечания:

1) Научная новизна сформулирована скорее как выводы по диссертации. Раздел изобилует подробностями и деталями выполненных исследований, но не содержит конкретных указаний, что нового было сделано автором. При этом Положения, выносимые на защиту, наоборот, сформулированы весьма лаконично, без раскрытия содержания.

2) Больше всего вопросов вызывает предложенная в работе методика определения содержания наночастиц серебра методом спектроскопии оптического поглощения при длине волны 250 нм. Известно, что эта область относится к максимуму поглощения ароматических колец. В частности, для определения ароматичности природного органического вещества (ПОВ) используется показатель «массовой коэффициент экстинкции» – это отношение оптической плотности при длине волны 254 нм к содержанию органического углерода. В диапазоне молекулярных масс ПОВ от 500 до 5000 данный показатель сопоставим по величине с рассчитанным для наносеребра. При содержании ПОВ от 5 до 20 мг/л (речные воды) именно данный компонент будет полностью определять оптическое поглощение при длине волны 250 нм. Это ограничивает область применения предложенного подхода только низкоцветными водами.

3) Непонятен выбор природных водных объектов в виде «вода из скважины», «вода морская». При этом из описания следует, что и тот, и другой объекты – это бутилированная вода. Почему не использовалась природная вода? Именно она является приемником загрязнения как ионами, так и наночастицами серебра. При этом в речной воде содержание ПОВ составляет от 3 до 20 мг/л, что будет оказывать существенное влияние на формы существования серебра.

Однако указано, что замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общей научной значимости и положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы.

Оппонент считает, что диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.5.15. (отрасль науки – химические) в части п. 1, а ее автор «...заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические)».

2. Официального оппонента – доктора химических наук, профессора **Кустова Леонида Модестовича**, заведующего лабораторией ИОХ РАН.

В отзыве отражены актуальность темы диссертационной работы, цель, научная новизна исследования и полученных результатов, практическая значимость работы, степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов, охарактеризованы структура и содержание работы. Отмечено, что «Диссертационная работа... представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения с использованием современных теоретических и экспериментальных методов исследования наночастиц металлов». Указано также, что «Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью».

По работе приведён ряд замечаний:

1) Автор использует метод УФ-спектрофотометрии для определения «концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля». Казалось бы, правильнее было бы употребить выражение «для определения состава и строения наночастиц серебра в гидрозолях».

2) Небольшим недостатком можно считать и практическое отсутствие рисунков и таблиц в обзоре литературы (всего один рисунок).

3) На рисунке 3 приведена «Зависимость разложения оксалат-ионов от расстояния от источника света: а – концентрация разложившегося оксалата после действия света в течение 10 минут, б – степень конверсии, %, разложившегося оксалата.» Во-первых, неудачно выражение «Зависимость разложения», очевидно, лучше написать «Эффективность процесса разложения». Во-вторых, можно сломать голову над выражением «концентрация разложившегося оксалата», что это – концентрация продуктов разложения оксалата, тогда каких? По большому счету, рисунки 3а и 3б дублируют друг друга. Отметим, что автор достаточно вольно обращается со словом «концентрация» (см. предыдущее замечание). Похожая ситуация на рис. 14, где автор оперирует с «количеством восстановленных ионов Ag^+ », очевидно, что восстановленные ионы — это атомы Ag^0 .

4) При нумерации в тексте пропущена ссылка [50], отсутствует рисунок 41, который обсуждается в тексте, но есть рисунок 42, который в тексте не обсуждается. В тексте нет ссылок на Таблицы 1-4. Единица «Эйнштейн» обозначается Э (стр. 62, рис. 5,6). Впрочем, также как и Эрстед (Э). На рис. 7 приведена молярная концентрация в %.

При этом отмечено следующее: «Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне».

Закключение по работе положительное: «Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические) в части п. 1 «Исследования влияния абиотических факторов технологических процессов и продукции химической и нефтегазовой отрасли на живые организмы в природных и лабораторных условиях с целью установления пределов толерантности и устойчивости организмов к техногенному воздействию».

Считаю, что диссертационная работа Ершова Вадима Алексеевича на тему «Гидрозоли

серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические), отвечает п. 2.1-2.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», утвержденного Приказом и. о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 года № 103ОД, а ее автор, Ершов Вадим Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические)».

3. Официального оппонента – доктора химических наук, доцента Дементьевой Ольги Вадимовны, главного научного сотрудника ИФХЭ РАН.

В отзыве подтверждается актуальность темы диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов. В частности, отмечено: «...Вадимом Алексеевичем Ершовым проведено интересное и обстоятельное исследование, направленное на разработку нового способа синтеза гидрозолей серебра, практически не содержащих токсичных примесей, а также на получение фундаментальной информации о закономерностях поведения НЧ в окружающей среде и их биологической активности по отношению к наиболее распространенным бактериальным культурам. Основные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и не вызывают сомнений».

В отзыве отмечены следующие вопросы и замечания:

1) По мнению автора, увеличение продолжительности УФ облучения приводит к росту числа частиц, тогда как их размер остается практически неизменным. С чем это связано?

2) Окислительное растворение НЧ серебра как правило приводит к уменьшению оптической плотности гидрозолей как в полосе плазмонного резонанса, так и в области межзонных переходов. Однако, в ряде случаев (см., например, рис. 25) наблюдается только убывание интенсивности плазмонной полосы. Целесообразно пояснить, в чем причина такого поведения системы.

3) Не могу полностью согласиться с высказанным на стр. 140 утверждением о том, что «снижение устойчивости гидрозолей при добавлении в питательные среды, вызвано тем, что в состав последних, как правило, входят в значительных количествах соли и органические соединения, нарушающие состав и структуру ДЭС и, соответственно, устойчивость коллоидного раствора», поскольку некоторые органические соединения, адсорбируясь на поверхности НЧ, способны, напротив, обеспечивать стабилизацию системы по стерическому механизму.

4) Автор связывает устойчивость гидрозоля серебра в питательной среде «Адкинс М» с отсутствием в ней солей, нарушающих структуру двойного электрического слоя. Не очень понятно, на чем основан этот вывод, поскольку, судя по данным, приведенным в п. 2.4.2, эта среда содержит достаточно большое количество солей. Отмечу также, что при обсуждении устойчивости системы целесообразно было бы учесть влияние и других компонентов этой среды.

5) Не очень понятно, чем обусловлен выбор концентрации серебра при ЭДС-анализе бактериальных клеток. Он ведь выше значения минимальной ингибирующей концентрации (МИК) для ионов и ниже (в разной степени) МИК для частиц.

6) Техническое замечание. В таблице 7 (стр. 144) за редким исключением приведены сокращенные или товарные названия питательных сред. Целесообразно было бы дать хотя бы краткую информацию об их составе. Это могло облегчить сопоставление приведенных в таблице данных.

7) Терминологическое замечание. Автор достаточно часто называет электростатически стабилизированную НЧ серебра мицеллой. На мой взгляд, это не вполне корректно, поскольку, поведение мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и гидрозолей металлов достаточно сильно отличается. В частности, классическая мицелла может распасться на отдельные молекулы при разбавлении раствора ПАВ ниже критической концентрации, тогда как для НЧ такое поведение не характерно.

Оппонент подчеркивает, что «указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от рассматриваемой работы».

Заключение по работе положительное: «Диссертация В.А. Ершова представляет собой

завершенную научно-квалификационную работу, так как в ней решена научно-практическая задача, имеющая принципиальное значение с точки зрения экологической безопасности – определены пути трансформации НЧ серебра, полученных в соответствии с принципами зеленой химии, в различных типах вод, и оценено их воздействие на микрофлору..., а ее автор – Ершов В. А., безусловно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по указанной специальности».

В отзывах всех оппонентов указано, что диссертационная работа по содержанию полностью соответствует паспорту научной специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические)» в части п. 1: «Исследования влияния абиотических факторов технологических процессов и продукции химической и нефтегазовой отрасли на живые организмы в природных и лабораторных условиях с целью установления пределов толерантности и устойчивости организмов к техногенному воздействию», а соответствует пп. 2.1-2.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», утвержденного Приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 года № 103ОД.

На автореферат диссертации поступили девять отзывов. Все отзывы положительные.

1. Кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета **Осипова Нина Александровна** отмечает, что «Экологические аспекты прослеживаются на всех этапах жизненного цикла гидрозоля серебра. Во-первых, метод синтеза соответствует принципам зеленой химии, при получении гидрозоля не были использованы и не возникли токсичные соединения. Во-вторых, фотохимический способ инициирования реакции близок к условиям, сходным с естественными. Далее, стабилизация гидрозоля происходит в водной среде, близкой по составу к природным водам. И наконец, применение гидрозоля также лежит в рамках ключевых направлений «Зеленой химии» - разработка реагентов для снижения негативного воздействия на окружающую среду».

В отзыве высказано несколько замечаний:

- В автореферате не указаны имена наиболее значимых научных школ, ученых, внесших вклад в развитие методов синтеза наночастиц серебра в форме гидрозолей. И хотя в самой диссертации литературный обзор по теме представлен достаточно полный, на наш взгляд, следовало упомянуть труды Томской школы физико-химиков (проф. Пестряков А. Н.) в соавторстве с учеными Центра науки и технологий университета Мексики, известных своими разработками теоретических и практических основ получения наноразмерных золь серебра и их применения в качестве антибактериальных препаратов.

- Пожалуй, рано еще говорить об изучении поведения гидрозоля в различных типах природных вод. Моделирование трансформации гидрозоля в растворах разной ионной силы с разным соотношением основных макро- и микрокомпонентов не учитывает такие факторы типизации природных вод, как окислительно-восстановительная обстановка и кислотно-основные условия.

- В автореферате не содержится информация об экономической эффективности данного способа синтеза, хотя и указывается на преимущества спектрофотометрического анализа.

Диссертационная работа Вадима Алексеевича Ершова по актуальности темы, объему выполненного исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов, соответствует требованиям пп. 2.1-2.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а также соответствует паспорту специальности 1.5.15 – Экология (отрасль науки – химические) в части п. 1, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические).

2. Доктор технических наук, заведующий кафедрой экологической и промышленной безопасности РТУ МИРЭА, заместитель директора РАВВ по технологической политике, **Самбурский Георгий Александрович** отмечает, что автор комплексно решает задачу оценки воздействия карбонат-стабилизированных наночастиц серебра на окружающую среду, включая разработку самого метода синтеза; исследование устойчивости наночастиц как в дистиллированной воде, так и в различных водах, в которые наночастицы потенциально могут

попасть; разработку метода определения количества серебра в атомарном состоянии отдельно от серебра в состоянии ионов; установление пределов толерантности микроорганизмов, сравнение воздействия наночастиц и ионов серебра, образующихся при растворении наночастиц.

В отзыве сформулированы замечание и вопрос:

- В автореферате диссертации на стр. 12 автором описывается трансформация карбонат-стабилизированных наночастиц серебра при их попадании в питьевые и природные воды, в частности, основной причиной данного процесса, по мнению автора, является высокая ионная сила данных вод. Однако, автор не указывает значения ионной силы, хотя очевидно, таковое будет значительно различаться у морской и других типов вод.

- Автором «высказано предположение о том, что характер экологической опасности гидрозоля серебра с электростатическим типом стабилизации будет заметно изменяться и/или снижаться при попадании в природные воды из-за быстрого оседания и образования малорастворимых солей» (с. 17). Проводилось ли сравнение устойчивости наночастиц серебра, стабилизированных другими веществами, при попадании в природные воды?

Диссертация является завершённой научно-исследовательской работой и полностью отвечает пп. 2.1-2.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней... и соответствует паспорту специальности 1.5.15 – Экология (отрасль науки – химические) в части п. 1.

3. Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории организации генома ИБГ РАН **Васильев Василий Александрович** указывает, что Ершов В. А., с одной стороны, разработал метод синтеза наночастиц серебра, соответствующий принципам зелёной химии, с другой стороны, решены недостатки, характерные для «зелёных» методов синтеза, а именно: наночастицы имеют небольшой размер и обладают высокой устойчивостью.

В отзыве указаны следующие вопросы и замечания:

- Какова чувствительность разработанного метода определения концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля?

- Наночастицы серебра стабилизированы веществом, содержащимся в природных водах – HCO_3^- , однако при попадании в такие воды они теряют свою устойчивость. Проводились ли исследования устойчивости наночастиц серебра в концентрированных растворах HCO_3^- , в которых отсутствуют другие компоненты, характерные для природных вод.

- Чем обусловлен выбор соотношения «природная вода : гидрозоль» – 1 : 1?

Диссертация является «...актуальной, результаты теоретически и практически значимы... является завершённой научно-исследовательской работой и отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней...».

4. Доктор химических наук, профессор РАО, заведующий кафедрой общей химии Института биологии и химии МПГУ **Лобанов Антон Валерьевич** отмечает, что тема работы является актуальной и представляет научный интерес. При этом «...в диссертационной работе влияние карбонат-стабилизированных наночастиц серебра на компоненты окружающей среды рассматривается комплексно...».

По автореферату диссертации имеются следующие замечания:

- Автору следовало бы для оценки воздействия карбонат-стабилизированных наночастиц серебра на микроорганизмы использовать также стандартные (помимо *E. coli*) тест-объекты, такие как *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и т. д.

- Автор показывает, что при контакте с природными водами происходит значительное укрупнение и изменение формы наночастиц. Как автор оценивает антибактериальную активность трансформированных наночастиц?

- Из текста автореферата не очень понятно, насколько действие карбонат-стабилизированных наночастиц серебра сопоставимо с наночастицами серебра, стабилизированных другими методами?

Диссертационная работа «является завершённой научно-исследовательской работой и отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней...».

5. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии имени И. П. Алимарины РТУ МИРЭА **Ищенко Анатолий Александрович** и кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии имени И. П. Алимарины РТУ МИРЭА **Роман Дмитриевич Соловов** указывают, что в работе решена актуальная проблема определение

концентрации атомов серебра в коллоидных дисперсиях (чаще всего, в гидрозолях) на фоне одновременно присутствующих ионов серебра. Отмечено, в процессе формирования гидрозоля не происходит увеличения размеров наночастиц, что отличает предложенный метод от традиционного химического восстановления Ag^+ . «Отличительной особенностью работы Ершова В. А. является системный подход в изучении характеристик и свойств наночастиц серебра, синтезированных по разработанному автором методу, направленный на установление их влияния на окружающую среду: с одной стороны, подробно описывается метод синтеза и механизм образования наночастиц серебра, стабилизированных гидрокарбонат-ионами, с другой стороны, изучается трансформация как самого гидрозоля во времени без внесения дополнительных компонентов, так и при смешивании с водами различного состава, а также установлены пределы толерантности некоторых микроорганизмов к синтезированным наночастицам и механизм данного процесса».

По тексту автореферата имеются следующие замечания:

- Указано, что природные воды обладают высокой ионной силой, которая является основной причиной сжатия двойного электрического слоя, в результате чего ослабляются стабилизирующие кулоновские силы отталкивания, действующие между частицами. Исследовалось ли коагулирующее действие каждого из ионов в отдельности?

- Известно, что максимальная чувствительность спектрофотометрического метода анализа достигается при использовании излучения на максимуме спектра молярного коэффициента поглощения. Визуально максимум или плечо в области 250 нм на спектре гидрозоля серебра не определяется. Почему не была проведена деконволюция спектра в этой области для определения его максимума?

Замечания не снижают общей положительной оценки представленной диссертационной работы.

6. Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтяной микробиологии ФИЦ Биотехнологии РАН, Института Микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН **Бабиц Тамара Леонидовна** отмечает, что автором разработан новый простой и сравнительно дешевый метод синтеза наночастиц серебра с помощью фотохимического восстановления ионов металла в присутствии оксалат-ионов, что можно проводить в условиях больниц и детально изучены свойства получаемых частиц; подтвержден и обоснован комплексный механизм антибактериальной активности наночастиц серебра, включающий косвенное действие ионов серебра и контактное действие самих наночастиц, вызывающее в результате их окислительного растворения образование активных форм кислорода. Указано, что работа имеет как прикладные, так и фундаментальные результаты. Кроме того, отмечено, что полученные методом фотохимического восстановления гидрозоли серебра не образуют каких-либо токсичных соединений, что позволяет считать их безопасными при попадании в окружающую среду и перспективными объектами исследования в области токсикологии, микробиологии и биотехнологии.

По автореферату замечания отсутствуют. Диссертационная работа является завершенной работой и отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в РХТУ им. Д. И. Менделеева, а также соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические).

7. Доктор биологических наук, заместитель директора ИБР РАН по научной работе, заведующий лабораторией эволюционной генетики развития ИБР РАН **Куликов Алексей Михайлович** отмечает, что Ершов В. А. «затрагивает несколько научных вопросов в области экологии. Основной целью работы является исследование влияния наночастиц серебра, как продукции химической отрасли, на микроорганизмы в лабораторных условиях с целью установления пределов толерантности и устойчивости микроорганизмов к техногенному воздействию».

По тексту автореферата имеются следующие замечания:

- Несмотря на то, что Ершов В. А. исследовал поведение наночастиц серебра в различных природных водах, следовало бы рассмотреть устойчивость карбонат-стабилизированных наночастиц серебра в водах с более широким диапазоном рН.

- Вероятно, при вымывании наночастиц серебра из товаров массового потребления будет

происходить контактирование с водой, в состав которой входит моющее средство, основанное на поверхностно-активных веществах. Могут ли последние дополнительно стабилизировать наночастицы серебра?

- Ершов В. А. описывает разработанный метод определения атомов серебра в наночастицах по поглощению межзонных электронных переходов в металле. При этом не до конца ясно, как будут детектироваться крупные частицы, образовавшиеся в результате агрегации мелких, при их седиментации?

Диссертационная работа «...представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу и отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней».

8. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы радиэкологии и биотехнологии Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН **Сафонов Алексей Владимирович** отмечает, что представленный в работе новый метод синтеза наночастиц серебра позволяет существенно снизить потенциальный риск для окружающей среды. «Кроме того, в работе на примере нескольких систем...показано, что разработанные автором частицы быстро дестабилизируются в условиях окружающей среды и переходят в нерастворимые маломиграционные и безопасные формы. Важно отметить, что автором проведена оценка токсического воздействия полученных им наночастиц на представителях подземных почвенной и подземной микрофлоры и определены физико-химические механизмы их воздействия на клетки грамположительных и грамотрицательных бактерий, включающие косвенное действие ионов серебра и контактное действие самих наночастиц, вызывающее в результате их окислительного растворения образование активных форм кислорода (АФК). Подобные результаты стало возможно получить только благодаря использованию нетоксичных стабилизаторов». Указано, что работа является актуальной и важной для экологии как в практическом, так и в фундаментальном смысле. По автореферату замечания отсутствуют.

9. Доктор технических наук, профессор **Ларичкин Владимир Викторович**, профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета и кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Александров Виктор Юрьевич**, доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета. В качестве замечаний рецензенты отмечают:

1) В автореферате отсутствуют сведения о соединениях Ag, которые использовали при приготовлении рабочих растворов и требования к квалификации чистоты. Такие данные полезны для оценки стоимости материалов.

2) Известно, что для серебра установлены ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов и для питьевой воды, которые в обоих случаях составляют 0,05 мг/л. В автореферате не приводятся результаты сравнения с ПДК концентраций Ag в использованных растворах в той же размерности.

Однако высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

На все замечания Ершовым Вадимом Алексеевичем даны полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на их компетентности в соответствующей отрасли науки, а также наличии многочисленных публикаций в рецензируемых научных изданиях по тематике защищаемой Ершовым В. А. диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что диссертационная работа Ершова Вадима Алексеевича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой изложен новый метод синтеза гидрозоля серебра, соответствующий принципам зеленой химии; оценена экологическая опасность гидрозоля при его попадании в окружающую среду; установлены пределы толерантности микроорганизмов к наночастицам, полученным разработанным методом; предложена и обоснована схема механизма антибактериального (токсичного) воздействия наночастиц серебра на микрофлору.

Достоверность и обоснованность исследований, положений, выводов и рекомендаций обеспечивается использованием современных методов анализа. Предложенные прикладные и теоретические выводы по диссертационной работе прошли экспертную оценку отечественных и

зарубежных учёных, обсуждены на международных и всероссийских научных конференциях. Автореферат диссертации и научные труды автора соответствуют содержанию работы, выбранной проблематике и отражают основные положения, выносимые на защиту.

Представленная диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных Ершовым В. А. исследований:

– *Разработан* метод синтеза гидрозоля серебра, стабилизированного карбонат-ионами, путем фотовосстановления ионов серебра оксалат-ионами в присутствии и отсутствие воздуха. Метод соответствует принципам зеленой химии, при получении гидрозоля не были использованы и не возникли токсичные соединения. Использование данного гидрозоля в разных областях применения наноматериалов на основе серебра позволяет снизить негативное воздействие на окружающую среду.

– *Установлена и обоснована* возможность электронной «накачки» наночастиц серебра. В частности, на основании сдвига максимума полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра размером 5-10 нм на основании теории Ми-Друде установлено, что в процессе формирования гидрозоля происходит увеличение электронной плотности на ~10%.

– *Разработан* простой и эффективный метод определения концентрации атомов серебра в наночастицах по оптическому поглощению межзонного электронного перехода при $\lambda=250$ нм. Коэффициент молярного поглощения для наночастиц сферической формы и размером от 4 до 30 нм составляет 3500 ± 100 л моль⁻¹ см⁻¹. Данный метод позволяет, не прибегая к дополнительным инструментам и методам анализа, рассчитывать содержание атомов серебра на основании данных оптической спектрофотометрии.

– *Выявлен* стадийный механизм потери устойчивости гидрозоля серебра. В отсутствие воздуха гидрозоль серебра сохраняет устойчивость в течение нескольких месяцев. Присутствие кислорода инициирует окисление металла с высвобождением ионов Ag⁺ в раствор, и на завершающей стадии происходит агрегация наночастиц. Механизм окислительного растворения наночастиц серебра имеет электрохимическую природу.

– *Установлены* пределы толерантности и устойчивости грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Pseudomonas putida*) и грамположительных (*Paenibacillus jamilae*) микроорганизмов, обитающих в природных водах и почве к карбонат-стабилизированным наночастицам серебра. Концентрации полумаксимального ингибирования находятся в диапазоне ~0.03-0.12 мг л⁻¹, а минимальные ингибирующие концентрации в диапазоне 5.5-11.0 мг л⁻¹.

– *Предложен и обоснован* механизм прямого и косвенного антибактериального действия серебра.

Практическая значимость работы заключается в разработке метода синтеза гидрозоля серебра, содержащего наночастицы серебра и входящие в состав природной воды ионы, в частности, карбонат-анионы. Такой гидрозоль может быть рекомендован в качестве модельного для исследования воздействия серебра в форме наночастиц на микроорганизмы, поскольку в его составе отсутствуют полимерные стабилизаторы, снижающие биологическую доступность частиц, а также восстановители и продукты их разложения, которые неизбежно присутствуют при применении традиционных методов получения наночастиц серебра. Данное обстоятельство позволяет исключить влияние токсичных восстановителей и стабилизаторов при оценке антибактериальных свойств серебра. Разработанный метод определения концентрации атомарного серебра в гидрозолях при помощи спектрофотометрического анализа является простым и недорогим, при этом не требуется дополнительное дорогостоящее оборудование и мероприятия по пробоподготовке. Теоретическая значимость заключается в установлении механизмов формирования гидрозоля, электрохимического окислительного растворения наночастиц серебра, эволюции карбонат-стабилизированных наночастиц серебра в природных водах, их биоцидного эффекта с учетом косвенного токсичного действия ионов серебра и прямого действия частиц металла на бактерии.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы; планировании, подготовке и проведении экспериментов; обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации.

