

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук И.В. Перминовой, на диссертационную работу Ершова Вадима Алексеевича «Гидрозоля серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические)

### **Актуальность темы диссертационной работы.**

Актуальность темы представленной диссертационной работы обусловлена тем, что наночастицы серебра обладают уникальными антибактериальными и оптическими свойствами. Синтезу, стабилизации и характеристике свойств наночастиц серебра (Ag-НЧ) в современной научной литературе уделяется значимое внимание. Особенный интерес научного сообщества обусловлен способностью Ag-НЧ проявлять антибактериальные свойства по отношению к устойчивым к антибиотикам штаммам микроорганизмов. Однако, применение токсичных восстановителей и стабилизирующих добавок при получении наночастиц серебра приводит к ограничению возможности их медицинского применения и негативному воздействию на окружающую среду. Таким образом, актуальной задачей является разработка методики синтеза наночастиц серебра, соответствующей принципам «зеленой химии», без токсичных примесей и с использованием компонентов, характерных для природной пресной воды. Предложенный автором метод получения гидрозоля серебра путем фотохимического восстановления ионов серебра оксалат-ионами соответствует требованиям зелёной химии и обеспечивает минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду.

### **Цель диссертационной работы.**

Целью диссертационной работы является разработка методики синтеза гидрозоля серебра в соответствии с принципами зеленой химии, а также изучение поведения полученного гидрозоля в различных типах природных вод и его воздействия на микрофлору.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов.**

Ершовым В.А. разработана новая методика синтеза наночастиц серебра с использованием карбоксильных анион-радикалов, образующихся из оксалат-ионов под воздействием УФ-излучения, соответствующая принципам зеленой химии. Исследование показало, что в процессе формирования гидрозоля серебра без доступа кислорода образуются наночастицы со средним размером 10 нм, и при этом происходит увеличение электронной плотности на поверхности наночастиц, что может усиливать их антибактериальное действие. Это отличает данный метод от традиционных методов химического восстановления серебра. Показано, что синтез возможен также и при нормальных условиях (Т, Р, доступе воздуха), что значительно упрощает синтез. Автором предложен простой подход к определению содержания наносеребра в исследуемых растворах. Показано, что синтезируемый гидрозоля серебра сохраняет устойчивость в отсутствие воздуха в течение нескольких месяцев, однако при наличии кислорода происходит окисление металла и агрегация наночастиц. Автором охарактеризована кинетика окислительного растворения карбонат-стабилизированных наночастиц серебра и высвобождения ионов серебра из наночастиц. В работе найдено, что гидрозоля карбонат-стабилизированных наночастиц серебра неустойчив при контакте с природными водами, что приводит к агломерации и агрегации частиц и осаждению серебра.



Проведенные исследования подтверждают антибактериальную активность карбонат-стабилизированных Ag-НЧ по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Подтвержден и обоснован комплексный механизм антибактериальной активности наночастиц серебра, включающий воздействие высвобождающихся ионов серебра и контактное действие наночастиц, вызывающее в результате их окислительного растворения образование активных форм кислорода.

#### **Практическая значимость работы.**

Автором предложен метод синтеза наночастиц серебра, основанный на принципах «зеленой химии», исключающий применение токсичных восстановителей и стабилизаторов. Отсутствие подобных негативных факторов позволяет использовать полученные по данной методике гидрозоли серебра для моделирования взаимодействия наносеребра с микроорганизмами.

Для анализа низкоцветных вод представляет интерес предложенный подход к определению концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля методом спектрофотометрии. Он не требует дополнительного дорогостоящего оборудования и сложных процедур пробоподготовки, что облегчает его использование в лабораторных условиях.

#### **Содержание диссертационной работы и ее завершенность.**

Диссертационная работа изложена на 189 страницах и состоит из введения, обзора научной литературы, методической части, 3 глав, содержащих экспериментальные результаты и их обсуждение, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 211 наименований. Работа содержит 51 рисунок и 8 таблиц.

Во введении автором приведены общие сведения о диссертационной работе, обоснована актуальность темы исследования, обозначены цель и задачи исследования, обоснована научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен анализ научной литературы, который посвящен методам синтеза, физико-химическим свойствам, областям применения, биологическому действию, а также формам существования наночастиц серебра в окружающей среде. Обзор содержит 126 ссылок на научные статьи, опубликованные в ведущих российских и зарубежных научных изданиях. Обзор адекватно отражает основные направления научных исследований в изучаемой области и является актуальным на момент написания диссертационной работы.

Во второй главе автор описывает методики проведения экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных.

В третьей главе приведены результаты и обсуждение синтеза гидрозоля серебра, стабилизированного карбонат-ионами и предложен подход к определению концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля методом спектрофотометрии.

В четвертой главе приведены результаты и обсуждение окислительного растворения наночастиц серебра в воде, а также обоснована электрохимическая модель процесса устойчивости наночастиц серебра в природных водах.

В пятой главе представлены результаты и обсуждение антибактериального действия серебра на клетки грамотрицательных бактерий: *Escherichia coli* и *Pseudomonas putida*, а также грамположительных бактерий: *Paenibacillus jamilae*. Предложена и обоснована схема механизма антибактериального воздействия наночастиц серебра на микрофлору.

В целом рассматриваемая диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены новые сведения о способе синтеза гидрозолей серебра, стабилизированного карбонат-ионами,



охарактеризованы оптические характеристики, а также приведены сведения об окислительном растворении и антибактериальных свойствах полученных наночастиц.

#### **Степень обоснованности и достоверность положений, выводов и рекомендаций.**

Достоверность полученных результатов, положений и выводов не вызывает сомнений. Автором четко поставлены цели и детально описаны все стадии эксперимента. Для получения экспериментальных данных автор использовал современное научное оборудование. Выбор плана и условий практического выполнения работы полностью обоснован и оправдан, положения обсуждены в достаточном объеме и нашли свое отражение в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликовано шесть статей в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования, 17 – тезисов докладов и материалов конференций. Автореферат по теме диссертации достаточно полно отражает содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные Ершовым В.А. 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 Российской Федерации, ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, Научно-исследовательском институте географии, экологии и природопользования, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, других государственных университетах Российской Федерации. Кроме того, результаты работы представляют интерес для коммерческих организаций и предприятий в сфере медицины и экологии.

#### **По работе Ершова В.А. можно сделать ряд замечаний:**

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 “массовый 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 содержаниях 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 применимости предложенного подхода только низкоцветными водами.

3. Не понятен выбор природных водных объектов в виде: “вода из скважины”, “вода морская”. При этом из описания следует, что и тот, и другой объект – это бутилированная вода. Почему не использовалась речная 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.



Следует отметить, что указанные выше замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общей научной значимости и положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о завершённом исследовании, выполненном на современном научно-техническом уровне.

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».

Диссертационная работа Ершова Вадима Алексеевича на тему «Гидрозоле серебра, стабилизированной 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 г. № 103ОД, а ее автор, Ершов Вадим Алексеевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические).

13 ноября 2023 г.

Перминова Ирина Васильевна

Профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;

ipermin@med.chem.msu.ru; +79036604864



С.С. Карлов

И.о. декана химического факультета МГУ

Профессор, доктор химических наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3