

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Тимофеевой Ирины Игоревны на тему: «Новые способы микроэкстракционного концентрирования ксенобиотиков для их определения в пищевых продуктах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.2 – аналитическая химия.

Проблема контроля пищевых продуктов на содержание разнообразных ксенобиотиков, в первую очередь пестицидов и антибиотиков, является сверхактуальной, поскольку затрагивает как проблемы продовольственной безопасности, так и экономические вопросы, обусловленные реализацией больших партий пищевой продукции и ее конкурентоспособностью как на внутреннем, так и мировом рынке. Для решения указанной проблемы применяется целый арсенал химико-аналитических методов с применением самого современного оборудования. С другой стороны, использование этого оборудования без пробоподготовки анализируемого объекта в большинстве случаев не обеспечивает требуемой чувствительности, точности и надежности получаемых результатов. Поэтому исключительно важной является разработка методов пробоподготовки пищевой продукции, видное место среди которых занимает экстракция. Насколько видно из данной работы, остается недостаточно исследованным ряд аспектов экстракции, в первую очередь микроэкстракционное концентрирование, применение новых экстрагентов и разработка новых методик выделения и концентрирования аналитов.

**Научная новизна** работы заключается в применении новых или модифицированных экстрагентов и разработке новых, быстрых и экономичных способов экстракционного микроконцентрирования аналитов различных классов из всевозможных пищевых матриц.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке множества конкретных методик определения токсикантов в большом количестве наименований пищевой продукции. При этом хорошо проиллюстрированы возможности разработанных методик, а также охарактеризованы их достоинства и недостатки. После прохождения процедуры валидации разработанные методики могут быть использованы в практике аналитических лабораторий таможенных и других организаций.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 4 глав обсуждения, списка сокращений, выводов и списка литературы.

Во введении должным образом охарактеризована актуальность диссертационной работы и определены направления исследований по разработке методик определения неорганических и органических токсикантов.

В литобзоре подробно рассмотрены существующие подходы к решению проблемы пробоподготовки различных объектов пищевой продукции и охарактеризованы их достоинства и недостатки.

В экспериментальной части подробно описаны использованное оборудование и способы изучения межфазных равновесий. Полученные в ходе разработки результаты получены с применением современных методов исследования и статистической обработки цифровых данных. Достоверность полученных в работе научных результатов не вызывает сомнений.

В обсуждении результатов на достаточно высоком научном уровне рассмотрены полученные результаты и описаны разработанные способы пробоподготовки всевозможных пищевых продуктов для определения в них остаточных количеств загрязнителей различной химической природы. Предложены новые растворители и сорбенты, а также экстракционные системы, позволившие улучшить аналитические характеристики методик определения токсикантов в различных видах пищевой продукции. Отдельно рассмотрены способы автоматизации пробоподготовки и соответственно ускорения процедуры определения токсикантов в пищевой продукции.

Заключение полностью отражает полученные научные результаты.

Полученные в работе научные результаты с достаточной полнотой опубликованы в престижных научных изданиях, в частности в 19 статьях в ведущих научных журналах и апробированы в материалах множества научных конференций.

По работе могут быть сделаны следующие замечания дискуссионного и непринципиального характера, отражающие личную точку зрения члена совета.

Замечания общего характера:

Работа в принципе обладает новизной и оригинальностью подходов, однако, из списка литературы видно, что схожие подходы и терминология уже давно используются в аналитической практике. Следовало бы более четко сформулировать новизну и полезность предлагаемых автором подходов и дать критику существующих. Очевидно, что многие из предложенных автором методов определения могли бы быть запатентованы.

Для иллюстрации практической значимости результатов, которая вполне очевидна, можно было бы внедрить полученные результаты и валидировать хотя бы некоторые из разработанных методик в экспертных, таможенных и других организациях, занимающихся проблемами контроля пищевой продукции.

Во введении и заключении литературного обзора можно было бы более подробно и четко охарактеризовать состояние проблемы и сформулировать вопросы, которые не выяснены или выяснены недостаточно. Это было позволило бы должным образом показать необходимость постановки и выполнения данной диссертации.

Замечания частного характера:

По-видимому, слишком часто и вряд ли обоснованно применяется термин "зеленая химия" и "зеленые реагенты" применительно к аналитическим методикам. Они гораздо более актуальны для многотоннажных производств, аналитические же лаборатории вряд ли способны заметным образом влиять на состояние окружающей среды. Тем более, что в настоящей работе довольно широко используются совсем не "зеленые" реагенты, такие, как высшие спирты и карбоновые кислоты, обладающие очень резким и неприятным запахом.

Не совсем понятна роль тетрабутиламммония бромид в смешанном экстрагенте, с. 97. Утверждается, что он способствует образованию водородных связей, хотя сам спирт является как выраженным донором, так и акцептором протонов. С другой стороны, уже тетраэтил и тем более тетраметиламмоний не дают желаемого эффекта, хотя донорные способности функциональных групп четвертичных аммониевых солей идентичны. Дело, видимо, в более высокой гидрофобности и экстрагируемости ионного ассоциата или сольвата флоксациллинов с тетрабутиламмонием по сравнению с другими солями. Поэтому тетрабутиламмоний скорее является ионпарным реагентом.

Спорным выглядит утверждение на стр. 101 о том, что флоксациллины относительно полярные соединения. Дело в том, что это вообще чисто ионные соединения, которые могут образовывать катионы и анионы, а в изоэлектрической точке (по литературным данным это рН 7) – цвиттер ионы. Иными словами, молекулярная форма флоксациллинов в водном растворе просто не должна существовать. Поэтому утверждение о том, что флоксациллины образуют экстрагируемую молекулярную форму, вряд ли корректно. Очевидно, механизм экстракции этих веществ, особенно в присутствии карбоновых кислот, способных образовывать ионный ассоциат с флоксациллинами, куда более сложен.

При разработке методик экстракционного выделения и концентрирования, по всей видимости, было бы очень полезно определить коэффициенты или константы распределения аналитов. Эти величины очень важны как физико-химические свойства веществ, с другой стороны, они позволяют легко оценить степени извлечения, кратности концентрирования и т.д., что значительно облегчает выбор условий экстракционного выделения, концентрирования и последующего определения веществ. Данный подход широко применяется в работах белорусской экстракционной школы.

Для экстракционного извлечения малополярных или гидрофобных аналитов, по всей видимости, нет нужды извлекать их полярными растворителями и тем более растворами тетрабутиламмония в спиртах. Для этого подходят такие классические растворители, как хлороформ и даже гексан, которые к тому же могут быть легко упарены с многократным концентрированием аналита. Для оценки применимости таких растворителей очень полезными оказались бы константы или коэффициенты распределения аналитов и их зависимости от молекулярного строения аналитов и природы растворителя.

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от данной работы.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Тимофеевой Ирины Игоревны на тему: «Новые способы микроэкстракционного концентрирования ксенобиотиков для их определения в пищевых продуктах», полностью соответствует специальности 1.4.2. аналитическая химия;

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения в области

аналитической химии, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета

доктор химических наук,

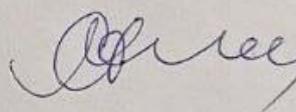
профессор кафедры аналитической

химии Белорусского государственного

университета

город Минск, Республика Беларусь

24 февраля 2025 года.

 С.М.Лещев

