

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Стеколыщиковой Е.А. «Новые подходы к идентификации и определению сапонинов растений методом высокоэффективной жидкостной хромато – масс – спектрометрии» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Работа Е.А.Стеколыщиковой посвящена установлению структур и количеств биологически активных соединений в лекарственных растениях, входящих в состав коммерческих биологически активных добавок или средств традиционной медицины в качестве микрокомпонентов, а не основного ингредиента. Для таких соединений необходимо разрабатывать чувствительные и селективные методы аналитического контроля. Такая работа крайне актуальна и для выявления новых активных соединений, и для установления состава биологически активных соединений в различных лекарственных растениях, и для выявления фальсификатов коммерческих продуктов.

Новизна работы заключается в детальном изучении масс-спектров ионизации электрораспылением физиологически активных сапонинов женьшеня, солодки, абруса, якорцев, женьшеневого улуна. В результате автору удалось значительно модернизировать способ обнаружения и групповой идентификации сапонинов женьшеня и их групповую идентификацию в течение одного хроматографического анализа. Создан метод ВЭЖХ – МС анализа тритерпеновых сапонинов женьшеня, основанный на регистрации сигналов диагностических ионов, и характеризующийся высокой селективностью разделения гинсенозидов протопанаксатриольного и протопанаксадиольного типа, а также высокой достоверностью и чувствительностью обнаружения. Методами ВЭЖХ – МС/МС, ВЭЖХ – МСВР и ЯМР установлены структуры 6 ранее не описанных производных абрусогенина в составе женьшеневого улуна. Предложены новые способы количественного ВЭЖХ – МС – КАМС анализа растительных экстрактов из женьшеня и якорцев стелющихся, не требующие использования труднодоступных стандартов аналитов.

Не вызывает сомнений и практическая значимость диссертационной работы, поскольку все исследования выполнены на реальных природных и коммерческих продуктах. В результате разработаны способы определения и групповой

ВЭЖХ - МС идентификации сапонинов, входящих в состав лекарственных средств и пищевых добавок на основе женьшеня, солодки и якорцев стелющихся, установлены соединения, отвечающие за сладкий вкус продуктов и препаратов на основе женьшеня, солодки и абруса молитвенного, а также способы извлечения сапонинов из образцов растительных материалов и коммерческих продуктов. Обнаруженные новые соединения в составе женьшеневого чая (улуна) дают возможность начать исследования по их влиянию на организм человека и повысить безопасность этого продукта питания и его аналогов.

Стратегия ВЭЖХ-МС-КАМС анализа экстрактов из растительного сырья и продуктов на его основе дает возможность многократно снизить затраты на проведение анализа, поскольку устраняет необходимость закупок дорогостоящих стандартных образцов сапонинов, а также получить данные о содержании их аналогов, стандартные образцы которых коммерчески недоступны.

Собственным результатам автора предшествует хороший обзор литературы, где прослеживается и природа биологически активных соединений, присутствующих в изучаемых растениях, и методы их качественного и количественного анализа.

Автор демонстрирует уверенное владение современными физико-химическими методами анализа, активно используя методы хроматомасс-спектрометрии, tandemной масс-спектрометрии, разные варианты спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Использование масс-спектрометрии высокого разрешения позволило измерить точные массы всех фрагментных ионов, что сразу дало возможность установить элементный состав этих ионов, а их генетическая связь выявлена методами tandemной масс-спектрометрии. Именно благодаря комплексному использованию этих методов и удалось получить столь значимые результаты.

Работа выполнена на высоком методическом, научном и экспериментальном уровне. Все выводы работы не противоречат полученным результатам, а содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Сама диссертация хорошо читается и содержит незначительное число опечаток, отмеченных мною непосредственно в тексте работы.

У меня нет серьезных замечаний по работе. Мелкие недочеты носят, скорее, лингвистический или терминологический характер.

1. Почему для хроматографического разделения использована столь сложная программа градиентного элюирования (стр.62, 71 и далее)? Каким образом удалось разработать именно такую программу?
2. Стр.72. Если речь идет об оптимизации параметров ЖХ-МС эксперимента, почему указано УФ детектирование?
3. Очень часто автор пишет о формировании масс-спектров (и в диссертации и в автореферате). В частности, на стр. 81 «Отмеченные особенности формирования масс-спектров справедливы....». Это не правильно. Масс-спектр не формируется. Указанное предложение, как и в остальных случаях, можно заменить на «Отмеченные особенности масс-спектров справедливы....».
4. На Рис.17 (стр.89) представлен масс-спектр глицирризина. Ключевой ион имеет массу 821.9, то есть, фактически 822. В тексте же речь идет об ионе 821.
5. Не очень понятно, почему автор отказывается от работы с положительно заряженными ионами в случае глицирризина (стр.92). На его спектре (Рис.19) все указанные ионы (823, 471, 453) весьма интенсивны.
6. На стр.102 не ясно, по каким ионам представлена хроматограмма на рис.24. Это конкретные величины m/z или весь диапазон m/z 800-900.
7. Рис.25 (стр.103) практически слепой. Ничего не видно.
8. Не следует писать “спектры фрагментных ионов”. Следует отмечать тип спектра. В частности, в работе использовались спектры ДАС.
9. В частности в большинстве случаев автор правильно употребляет термин «регистрация выбранных ионов”, но в некоторых случаях (например, страница 6) речь идет о «регистрации выделенных ионов”.
10. Не “протонированный молекулярный ион” (стр.91), а “протонированная молекула”.

Материалы работы представлены на достаточном числе российских и зарубежных конференций и опубликованы в 6 статьях в высокорейтинговых журналах, тем самым получив широкое обсуждение в научном сообществе.

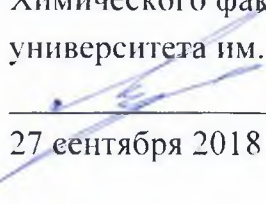
По критериям актуальности темы, научной новизны, объему и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Е.А.

Стеколыщиковой полностью соответствует требованиям пункта 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденного ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.02 - Аналитическая химия, химические науки.

Доктор химических наук.

Профессор кафедры органической химии

Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

 Лебедев Альберт Тарасович

27 сентября 2018 года

Контактные данные:

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1

Электронная почта: a.lebedev@org.chem.msu.ru

Рабочий телефон: +7(495)-939-14-07

Я, Лебедев Альберт Тарасович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Лебедева Альберта Тарасовича заверяю

