

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Червонной Татьяны Артемовны «Эколого-аналитический контроль загрязнения водных экосистем и почв полиароматическими углеводородами и полихлорбифенилами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки)

Аналитический контроль содержания в природных объектах таких экотоксикантов, как полиароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), исключительно важен для правильной оценки состояния экосистем. При этом правильность определения содержания этих веществ при анализе объектов сложного состава, которыми являются почвы и донные отложения, во многом зависит от варианта пробоподготовки. Большой вклад вносит пробоподготовка и в отношении таких показателей, как экспрессность и экономическая эффективность аналитической процедуры, а также ее экологическая безопасность. Выраженная тенденция к миниатюризации химического анализа и повышению его экологичности, наблюдаемая в современной аналитической химии, диктует необходимость разработки новых способов пробоподготовки с применением малых объемов экстракционных растворителей.

В связи с этим тема рассматриваемой диссертационной работы, посвященной разработке методологических подходов и новых аналитических схем контроля загрязненности полиароматическими углеводородами и полихлорированными бифенилами водных экосистем и почв (донных отложений) для проведения экологического мониторинга, несомненно, является **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что обоснованы новые аналитические схемы определения содержания ПХБ различной степени хлорированности и ПАУ различной молекулярной массы, в том числе при совместном присутствии, методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием с применением дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, а также экстракционного вымораживания под действием центробежных сил. Доказана применимость этих схем при анализе вод, почв и донных отложений.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что предложены методики определения 22 ПХБ и 20 ПАУ методом газовой

хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в водах, почвах и донных отложениях на уровне до 5 – 10 нг/л и 0,5 – 1 мкг/кг, соответственно, а также ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием на уровне от 0,1 нг/л и 10 нг/кг, для экомониторинга данных объектов. Предложен способ одновременного определения экотоксикантов указанных классов с применением дисперсионной жидкостно-жидкостной экстракции. Разработанные методики отличаются повышенной экологичностью и экспрессностью.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, единообразием средств измерений, а также согласованностью между полученными результатами и литературными данными. Научные положения, выдвигаемые в диссертации, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертационная работа **изложена** на 183 страницах текста, содержит 20 рисунков и 37 таблиц и состоит из введения, 2 глав, выводов, приложений и списка литературы, содержащего 246 источников. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована его актуальность. Первая глава включает информативный и критически написанный обзор литературы по основным методам определения ПАУ и ПХБ в природных объектах, способам их извлечения и концентрирования. Обзор литературы завершается заключением, логично резюмирующим приводимый информационный материал. Во второй главе дана информация об объектах исследования, средствах измерения и методиках экспериментов, подробно рассмотрены и обсуждены научные данные, полученные по результатам исследований, обосновывающие новые способы хроматографического определения ПАУ и ПХБ в природных водах, почвах и донных отложениях с применением дисперсионной жидкостно-жидкостной экстракции и экстракционного вымораживания под действием центробежных сил. Представленный материал хорошо детализирован и обсужден. Приведены сведения об аналитических возможностях предложенных способов. Текст работы характеризуется грамотностью и четкостью изложения.

Результаты исследований Т.А. Червонной прошли хорошую **апробацию**. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК и/или библиографические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science, а также 16 тезисов докладов на конференциях. Практическую значимость работы подтверждает наличие патента.

Диссертационная работа Т.А. Червонной характеризуется рядом достоинств. Так, интересным является решение автора провести эксперименты по выявлению влияния таких факторов, как ультразвуковое воздействие и условия разделения фаз центрифугированием, при осуществлении дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. При проведении извлечения указанным методом этим факторам обычно уделяют мало внимания. В данной же работе удалось показать, что они могут служить эффективным инструментом управления характеристиками разделения и концентрирования аналитов, наряду с природой диспергирующего растворителя. Это ново в научном плане и ценно с практической точки зрения. При оптимизации условий экстракционного извлечения и концентрирования использовали как прием варьирования отдельных факторов, так и полнофакторное планирование эксперимента. Обращает на себя внимание тщательность метрологической характеристики разработанных методик, при которой, например, помимо традиционных оценок чувствительности, правильности и прецизионности, для основных этапов анализа делали оценку расширенной неопределенности с учетом погрешностей оборудования, реактивов и посуды.

По работе имеются некоторые замечания:

1. При обсуждении аналитических характеристик известных из литературы методик анализа зачастую перепутаны понятия предела обнаружения и предела определения. Например, в табл. 5 диссертации столбец 4 позиционируется автором как предел определения, при этом прочтение исходных статей показывает, что в ряде случаев в нем даны пределы обнаружения, а не определения. Та же неточность допущена при обсуждении отдельных сведений из литературы в тексте диссертации.

2. В табл. 19 диссертации с результатами экспериментов по трехфакторному плану Бокса-Бенкена три раза указан план с одинаковыми уровнями факторов (0,0,0), но разными степенями извлечения. В тексте диссертации этот факт никак не комментируется. Поэтому не понятно, являлось ли это воспроизведением одного и того же эксперимента или экспериментами в разных условиях.

3. На стр. 103 – 104 оптимизированная методика извлечения ПХБ из почв и донных отложений сформулирована следующим образом: «...смесь для извлечения ПХБ включала 500 мкл ацетона и 350 мкл этилацетата. Полученный экстракт после центрифугирования переносили во флакон, добавляли остальные компоненты экстракционной смеси для концентрирования аналитов по технике DLLME: 300 мкл этилового спирта, 300 мкл изопропилового спирта и 200 мкл ацетона». В чем необходимость такого отдельного добавления компонентов? Гораздо

привлекательней кажется вариант добавления к почве готовой смеси растворителей оптимизированного состава для извлечения ПХБ, после чего нужно будет ввести только воду. Кроме того, в данной методике не указана трехкомпонентная смесь хлорорганических растворителей, являющаяся экстрагентом (в автореферате это упущение исправлено).

4. Не вполне понятно, почему для реализации дисперсионной жидкостно-жидкостной экстракции ПАУ и ПХБ при совместном присутствии рассмотрели в качестве универсального вариант с хлороформом и бинарным диспергирующим агентом, хотя в главе 2.4.2 утверждается, что среди индивидуальных экстрагентов, малоэффективных для ПХБ, хлороформ зарекомендовал себя хуже всего. Не логичнее ли было выбрать для совместного извлечения веществ обоих классов экстракционную систему, оптимизированную для ПХБ, как более универсальную?

5. Несмотря на грамотное и четкое изложение материала, текст диссертации не лишен неточностей. Например, в списке литературы дублируются ссылки ([121] = [222], [42] = [132]); в табл. 5 диссертации столбец 3 озаглавлен как «Экстрагент/Диспергирующий агент», при этом, помимо химических веществ, в нем фигурируют в качестве диспергирующего агента, встряхивание на вортексе и ультразвуковое воздействие (а это правильнее назвать способами диспергирования); в строке 1 той же таблицы ацетон соответствует экстрагенту, а тетрахлорэтилен – диспергирующему агенту, хотя все наоборот; в табл. 27 диссертации (последний столбец) доверительные интервалы и средние значения следовало округлить до десятков, так как последние цифры являются незначимыми.

Сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Т.А. Червонной выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В целом, диссертационная работа Т.А. Червонной «Эколого-аналитический контроль загрязнения водных экосистем и почв полиароматическими углеводородами и полихлорбифенилами» отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития базы аналитических методов оценки состояния природных экосистем, диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор, Червонная Татьяна

Артемовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Апяри Владимир Владимирович



29.08.2024

Контактные данные:

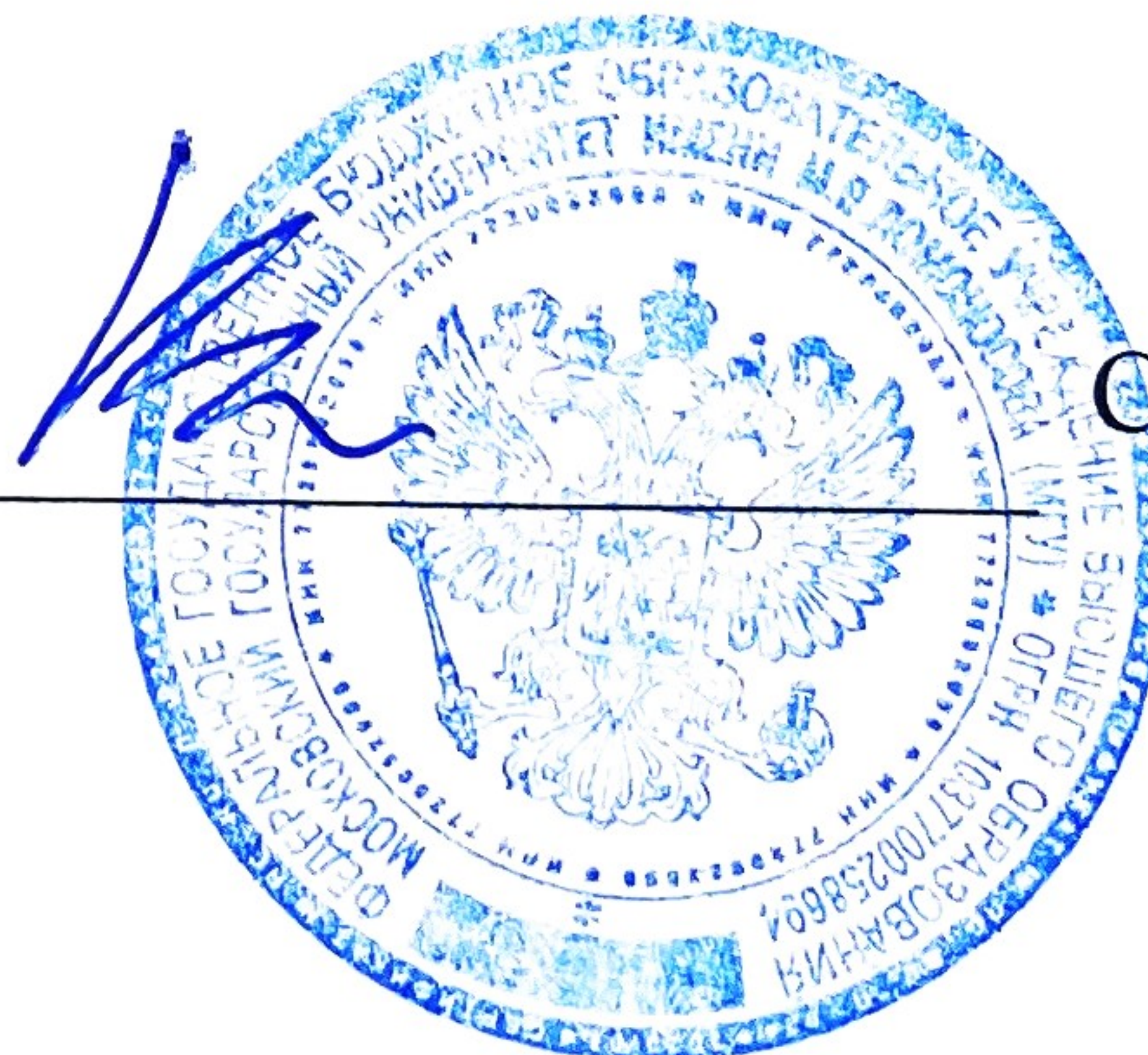
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии

Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: apyari@mail.ru

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Подпись Апяри В.В. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
профессор



С.С. Карлов