



УТВЕРЖДАЮ
Директор Института проблем экологии
и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
чл.-корр. РАН, д.б.н.

С.В. Найденко
2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Института проблем экологии и эволюции
им. А.Н. Северцова РАН

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

Диссертационная работа Т.А. Червонной посвящена исследованию возможности усовершенствования аналитических методик определения важнейших загрязнителей объектов окружающей среды полиароматических углеводородов (ПАУ) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) и потому представляется вполне оправданной и актуальной. Целью работы была разработка методологических подходов и новых аналитических схем контроля загрязненности водных экосистем и почв (донных отложений) ПАУ и ПХБ для проведения экологического мониторинга. Актуальность работы обусловлена, с одной стороны, новыми техническими достижениями аналитической техники, появившихся и развиваемых в последние годы, а с другой стороны, появлением новых требований к аналитическим данным экологического мониторинга: для ПАУ - это необходимость более полного учета набора токсичных соединений (моно- и полиметилзамещенных ПАУ), для ПХБ – по мере уменьшения роли в загрязнении окружающей среды технических смесей ПХБ вследствие запрета их производства, хранения и использования возрастает роль источников непреднамеренного загрязнения.

Поставленная цель предполагала решение задач по оптимизации условий извлечения и концентрирования ПАУ и ПХБ из вод, почв и донных отложений с включением их в аналитическую схему определения ПАУ в водах, почвах и донных отложениях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС); разработку схемы ГХ/МС-определения ПХБ в водах, почвах и донных отложениях; установление метрологических характеристик методик ГХ/МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных водах и почвах (донных отложениях) и апробацию разработанных методик определения экотоксикантов в реальных объектах окружающей среды.

Научная новизна. Усовершенствованы методологические подходы контроля загрязненности ПАУ и ПХБ водных экосистем, почв и донных отложений как средства

экоаналитического мониторинга на основе использования новых высокопроизводительных, эффективных и экологически более безопасных способов пробоподготовки.

Предложена аналитическая схема с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией ПХБ с последующим ГХ-МС их определением в водах и почвах (донных отложениях), обеспечивающая существенное уменьшение расхода растворителей, степень извлечения более 90% и необходимые для экомониторинга пределы определения. Разработана схема многокомпонентного определения ПАУ и ПХБ методом ГХ/МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в водах, почвах и донных отложениях на разных уровнях чувствительности с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции аналитов.

Практическая значимость и рекомендации по использованию результатов диссертации. Внедрение современных и более экологичных методов пробоподготовки в сочетании с эффективными методами анализа актуально для мониторинга вследствие большого потока образцов. Даны рекомендации о выборе оптимальных аналитических схем при разных уровнях загрязнения объектов окружающей среды,

Получен патент РФ № 2019115408 на «Способ определения полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях».

Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы в природных водах метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2019.33863.

Результаты работы могут быть использованы при мониторинге загрязнений природных и сточных вод, почв, грунтов, донных отложений.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждена использованием современных методов исследования: высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием, газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, методов планированием эксперимента, метрологической аттестацией методик, сравнимостью полученных результатов с литературными данными. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и семинарах.

Содержание работы.

Структура и объем. Диссертация включает разделы: введение, три главы: обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы (209 наименований). В ней 183 страницы текста, 20 рисунков, 37 таблиц и 3 приложения. Почему-то таблицы и рисунки в приложениях не пронумерованы и не включены в общий перечень, хотя приложения обозначены как часть диссертации.

Во введении даны обоснование темы, актуальность, научная новизна и практическая значимость исследований, цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературы, где приведены данные о загрязненности окружающей среды ПХБ и ПАУ, сведения об этих веществах и методах их определения.

Особое внимание уделено способам подготовки проб, особенно распространяющимся в последнее время эффективным микрометодам, это дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (DLLME), обеспечивающая многократное повышение площади поверхности контакта за счет образования фазы экстрагирующего растворителя в диспергирующем агенте; экстракционное вымораживание под действием центробежных сил (ЭВЦ).

На основе анализа литературных данных сделаны выводы, подтверждающие актуальность темы диссертационной работы и обосновывающие постановку цели и задач исследования. К сожалению, не дано четкого определения требований экоаналитического контроля к методикам, хотя это должно быть одним из основных критериев оценки результата работы. В обзоре литературы не рассмотрены современные тенденции развития методик определения ПАУ – переход к новому стандарту с определением моно- и полиметилзамещенных ПАУ для более полной оценки токсичности.

Глава 2 посвящена экспериментальной части – описанию объектов, оборудования, материалов и методов исследования.

Для оптимизации условий экстракции аналитов использовали методы планирования эксперимента – планы Плакетта-Бермана и Бокса-Бенкена. Приведена комплексная схема одновременного и индивидуального определения суперэкоотоксикантов в реальных образцах с использованием различных способов пробоподготовки.

В главе 3 приведены результаты исследований по извлечению ПАУ и ПХБ из природных вод, почв и донных отложений; оптимизации условий экстракционного извлечения ПХБ из вод с использованием планирования эксперимента; построению моделей экстракционного извлечения ПХБ из вод; разработке аналитических схем ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в водах, почвах и донных отложениях с разными способами извлечения аналитов; созданию аналитической схемы ГХ-МС-определения ПХБ в водах, почвах (донных отложениях); разработке методики ГХ/МС-определения ПАУ и ПХБ при их совместном присутствии в водах; апробации аналитических методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных объектах с использованием разработанных схем пробоподготовки.

В Приложениях приведены результаты анализа модельных растворов ПАУ, а также ВЭЖХ-ФЛД хроматограммы экстрактов реальных образцов.

Полученные результаты исследования возможности применения современных эффективных микрометодов пробоподготовки позволяют реально улучшить методики определения приоритетных экотоксикантов в объектах окружающей среды, поэтому можно заключить, что работа вносит определенный научный вклад в эту область.

По работе имеется ряд замечаний.

Наблюдается много случаев грамматических несоответствий и неточного выражения мыслей.

Не указано, в чем состоит приспособленность разработанных методик именно для мониторинга.

Зачем понадобилось два метода определения ПАУ, если в принципе метод ГХ/МС позволяет решить все задачи?

- С.5 – QuEChERS не является вариантом твердофазной экстракции.

- С.7 – «Устоявшегося мнения о канцерогенности индивидуальных ПАУ не существует» - это не так, бенз[а]антрацен – это признанный канцероген, а на С.13 диссертации сказано: «выделяют группу из 8 ПАУ с доказанной канцерогенной активностью: бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[j]флуорантен, бенз[е]пирен, дибенз[а, h]антрацен».

- С.8 – «Суммарные ПДК по ПХБ установлены для трихлорбифенилов и пентахлорбифенилов в воде и составляют 0,0005 мг/л». Согласно СанПиН 1.2.3685-21 ПДК

полихлорированных бифенилов в источниках хозяйственно-бытового водопользования составляют 0,001 мг/л. ГН 2.1.5.1315-03

- С.12 – «ПАУ и ПХБ обладают доказанным токсикологическим и канцерогенным воздействием на живые организмы» – как этот текст и аналогичные утверждения ниже согласуется с утверждением на с.7?

- С.12 – «В РФ критично содержание бенз[а]пирена в водах на уровне 0,01 мкг/л». Но СанПиН 2.1.4.1074-01 устанавливает требование — не более 0,000005 мг/дм³, т.е 0,005. Мкг/л.

- С.20 – «Около 50% ПХБ обнаруженных в сыворотке крови человека не относятся к коммерческим смесям типа «Арохлор, что вызывает сомнения в подходе, предполагающем контроль только входящих в эти смеси ПХБ» - что это значит, непонятно, так как в организм (и в кровь) попадают в основном ПХБ из технических жидкостей, т.е. Арохлор, а они охватывают практически весь набор конгенов ПХБ.

- С.21 – В неорганических пигментах наблюдаются в основном диоксиноподобные конгены – ПХБ-77, ПХБ-105, ПХБ-118, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167 и пр. [89 – 91] – это непонятное и в принципе неверное утверждение.

- С.21 – эффективность биodeградации связана с составом смеси «Арохлор»: для коммерческих смесей 1221 и 1232 – разложение происходит достаточно быстро, а для таких как 1248 разложения не происходило даже на уровне 10 мг/л [24]. Странное утверждение, так как состав этих Арохлоров не так уж сильно различается.

- С.25 – Данные по ПДК для индивидуальных компонентов в объектах окружающей среды отсутствуют – это неверно, они приведены в СанПиН 1.2.3685-21.

- С.32 – «экстрагирование на уровне 0,01 нг/мл бенз[а]пирена» - совершенно недостаточный уровень, т.к. ПДК бенз(а)пирена в воде – 0,001 мкг/л (т.е. 0,001 нг/мл), в питьевой воде при централизованной системе водоснабжения — 0,005 мкг/л.

- С.55 – Одна из задач – «разработка схемы ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях;». Не указано, в чем заключается схема и чем она отличается от обычной. В описании ГХ/МС методики не указаны регистрируемые ионы.

- С.60,62 – Не описана процедура вымораживания.

- С.62 – «С учетом данных по ПДК ПАУ в поверхностных водах» – что это значит?

- С.63 – «Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы» - неточное выражение – молекулярная масса ПАУ изменяется не только за счет ядра, но и за счет алкильных заместителей.

- С.73 – нет конкретного описания валидируемой методики, в частности, условий анализа (в экспериментальной части – условия исследования).

- С.81 – не описаны условия оценки расширенной неопределенности измерений, приведены только результаты, которые из-за этого повисают в воздухе.

- С.115 – очень странно выглядит добавка дизельного топлива (каждого *n*-парафинового углеводорода С14 – С34 в экстракте). Почему не указано общее количество топлива? Добавляли не отдельные углеводороды, а дизельное топливо, как при этом удалось добавить по 30 – 50 мкг/мл углеводородов в области С35 (столько же, сколько в области С14), если в дизельном топливе они практически отсутствуют?

- С.115 – Описывается валидация методик без описания самих методик!

- С.129 – «предложенный способ позволил определить рассматриваемые аналиты . . . ниже ПДК». Но «по предложенному алгоритму достоверное определение ПАУ и ПХБ было возможно в диапазоне 0,02 – 2 мкг/л», а ПДК = 0,00001 мг/л = 0,01 мкг/л.

- С.132 – Таблица 34. Диапазон концентраций, мкг/л – 0,1 – 100, тогда как ПДК = 0,00001 мг/л = 0,01 мкг/л.

- С.150 – на хроматограмме (а) (и на других) перепутаны обозначения бифенила и аценафтена

- С.151 – на хроматограмме (а) (и на других), по-видимому, перепутаны обозначения бифенила и аценафтена, а также бенз(а)пирена и бенз(е)пирена.

- С.145 – Таблицы в приложении А: из подписей к таблицам нельзя понять, каким методом производился анализ.

Таким образом, замечаний по диссертации сравнительно много, но поскольку это квалификационная работа, то чем больше выявлено ее недостатков, тем больше пользы соискателю.

Эти замечания не снижают значимости полученных результатов и общей положительной оценки исследования. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи усовершенствования и оптимизации методик, предназначенных для экологического мониторинга.

Диссертация отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013г. (с последующими изменениями). Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 1.5.15 – Экология (химические науки). Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Таким образом, соискатель Татьяна Артемовна Червонная заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Диссертация и отзыв обсуждены на семинаре лаборатории аналитической экологической токсикологии ИПЭЭ РАН с присутствием сотрудников других лабораторий 04 сентября 2024 г., протокол № 1д/24.

Гл.н.с. и.о. зав. Лабораторией аналитической экотоксикологии
Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
доктор химических наук

Бродский Ефим Соломонович

ИПЭЭ РАН
119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 33
Тел.: +7 (499) 135-13-80; e-mail: efbr@mail.ru

«04» 09 2024 г.



Бродского, Е.С.
Заведующий, ИПЭЭ РАН
04 09 2024 г.