

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, старшего научного сотрудника
Бродского Ефима Соломоновича
на диссертацию Марины Геннадьевны Первой
«Идентификация полихлорбифенилов и продуктов их трансформации»,
представленную на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Актуальность темы.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) представляют собой один из наиболее распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды, отличаюсь высокой токсичностью, стойкостью и способностью к переносу. Произведенные промышленностью в больших количествах и образующиеся в термических процессах, они встречаются повсеместно и включены в список стойких органических загрязнителей (СОЗ), производство, хранение и использование которых запрещено Стокгольмской конвенцией. Поэтому вопросы контроля, обнаружения и уничтожения этих веществ всегда стоят очень остро и поставленная автором цель - разработка газохроматографических методов идентификации ПХБ и их производных в различных природных и технических объектах – представляется весьма актуальной.

Автор справедливо отмечает, что «ограниченные данные по используемым технологиям уничтожения ПХБ не позволяют проводить эффективный мониторинг таких химических процессов . . . и исследовать образующиеся продукты трансформаций», и результаты, полученные автором, имеют важное значение для создания соответствующих методик анализа.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность результатов исследования обеспечивается применением высокотехнологичного сертифицированного и поверенного оборудования, применением стандартных образцов, а также апробацией на ряде научных конференций. Результаты работы отражены в 74 публикациях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ.

Научная новизна исследования

Научная новизна исследования заключается в том, что получены новые данные о продуктах взаимодействия ПХБ, в том числе их технических смесей с нуклеофильными и электрофильными реагентами, что позволило выявить ряд важных закономерностей протекания реакций, существенных для химической утилизации ПХБ и образования ПХБ и их производных в химических процессах; получены и интерпретированы масс-спектры большого числа новых, связанных с ПХБ соединений: 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксид- и 905 алкоксипроизводных и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбонатовых кислот. Эти масс-спектры создают базу для идентификации ПХБ и их производных в промышленных выбросах, продуктах утилизации ПХБ, окружающей среде и других объектах, а также базу для разработки методик аналитического контроля процессов образования и утилизации ПХБ.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в разработке стандартного образца состава раствора Совола в гексане ГСО 7821-2000, с аттестованными массовыми концентрациями ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарной концентрации тетра-, пента- и гексахлорбифенилов. Это единственный разработанный в нашей стране стандартный образец ПХБ. Разработаны также «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах», методика оценки загрязненности ПХБ отработанного трансформаторного масла с целью выбора способа его утилизации, методики химико-аналитической оценки эффективности восстановительного гидродеchlorирования ПХБ и функционализированных ПХБ с использованием восстановительных систем, термического сольволиза в среде каменноугольного пека или при микробиологической деструкции.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего 570 библиографических ссылок, и четырех приложений. Текст изложен на 478 страницах, содержит 35 таблиц и 185 рисунков.

Во введении сформулированы цель и задачи работы, показаны актуальность и научная новизна полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации дан обзор литературы по характеру изучаемого объекта, методам определения ПХБ в различных объектах, особенностям пробоподготовки, в частности, извлечения ПХБ из анализируемых объектов, и основные методы химической утилизации ПХБ.

Во второй главе, содержащей экспериментальную часть, диссертант описывает использованное оборудование и реактивы, синтез индивидуальных конгенов ПХБ и получение различных производных ПХБ. Описаны также различные методы выделения ПХБ из трансформаторного масла, восстановительное дехлорирование ПХБ и их производных, гидродеchlorирование ПХБ и их гидроксипроизводных, микробиологическая деструкция ПХБ и производных ПХБ.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по изучению взаимодействий технических смесей ПХБ «Трихлорбифенил» и «Совол» с электрофильными и нуклеофильными агентами и идентификация образующихся продуктов с использованием синтезированных моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гексахлорсодержащих конгенов ПХБ. Исследованы и идентифицированы продукты сульфирования олеумом бифенила, индивидуальных конгенов ПХБ и технических смесей «Трихлорбифенил» и «Совол». Исследование продуктов взаимодействий ПХБ с нуклеофильными агентами позволило выявить ряд важных закономерностей протекания реакций, существенных для понимания возможностей химической утилизации ПХБ и образования ПХБ и их производных в химических процессах. Получены и интерпретированы масс-спектры производных ПХБ.

В четвертой главе описан общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах, разработка методик определения ПХБ в трансформаторном масле, воздухе, воде, почве и донных отложениях, методик определения общего содержания ПХБ с помощью восстановительного гидродеchlorирования ПХБ и функционализированных ПХБ и оценки эффективности этих процессов. Описано исследование продуктов гидродеchlorирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ с помощью термического сольволиза в среде каменноугольного пека, а также оценка эффективности разложения ПХБ в результате бактериальной деструкции.

Изучен состав реакционных смесей дериватизации ПХБ и их производных, описание разработки методики оценки эффективности разложения ПХБ в результате бактериальной деструкции и результаты исследования различных штаммов бактерий.

В приложениях приведены копия свидетельства об утверждении стандартного образца, масс-спектры в табличном виде метиловых эфиров бифенил- и полихлорбифенилсульфокислот, S,S-диоксидов полихлордибензотиофенов, моно-, ди- и тринитропроизводных ПХБ, и др.

Главное содержание работы и главная ее ценность состоит в исследовании химической трансформации ПХБ под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Детально изучен состав продуктов при разных условиях реакций, продукты охарактеризованы параметрам и ГХ-удерживания и масс-спектрами. Эти результаты имеют важное значение как для выбора условий утилизации ПХБ, так и для обнаружения метаболитов в выбросах и сбросах предприятий и в окружающей среде. Масс-спектральные характеристики производных ПХБ очень важны для идентификации этих соединений и построения баз данных.

Что касается методик определения ПХБ в различных объектах, то следует сказать, что существует множество таких методик. В работе нет критического осмысления особенностей определения ПХБ и принципов построения таких методик, в частности реализованных в ГОСТах. Этих принципов два: (1) определение всех возможных конгенов ПХБ – подход универсальный, но более сложный в части обнаружения и идентификации, (2) определение ПХБ в виде технических смесей (возможно, наиболее широко распространенный вид анализа на ПХБ) – подход более простой для реализации, но имеющий ограниченную область применения.

Методики определения ПХБ, предложенные автором, не содержат новых подходов, а представляют собой реализацию существующих общих подходов для конкретных нужд. Следует отметить, что методика определения ПХБ в трансформаторных маслах на уровне 0.002% (20 млн.д.) имеет сравнительно высокий предел определения, лишь немного меньше ПДК, который составляет 50 млн.д.

Тем не менее проведена большая работа по определению условий определения ПХБ в различных объектах. Разработанные автором аналитические методики нашли применение на различных предприятиях для решения конкретных задач. Большое значение имеет разработка единственного в нашей стране и крайне необходимого стандартного образца Совола ГСО 7821-2000. Методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах, трансформаторных маслах внедрены и используются для оценки загрязненности объектов в лабораториях экологического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области».

Замечания по диссертации

Нельзя согласиться с утверждением автора (автореферат, с. 3), что из-за нехватки дорогостоящего оборудования (двумерная ГХ-ГХ, ГХ/МС высокого разрешения, ГХ/МС с ионной ловушкой, тандемная ГХ/МС-МС «существующие подходы трудно применить для проведения рутинных анализов»). Как раз напротив, такое оборудование используется в основном для исследовательских работ, а большинство существующих методик и в нашей стране и за рубежом нацелено на рутинный анализ, причем на доступном оборудовании, для чего введены соответствующие ГОСТы и зарегистрирован ряд методик.

Спорным также является вывод в обзоре, что «для определения ПХБ в технических смесях наиболее удобно использовать ПИД, для определения следовых количеств – ЭЗД». Как правило, для определения ПХБ в виде технических смесей, особенно в рутинном анализе, предпочтительнее ЭЗД, обладающий высокой чувствительностью и селективностью и позволяющий получить характерный профиль хроматограмм технических продуктов. ПИД часто не позволяет выявить конгенеры ПХБ на фоне других продуктов, в частности, в отработанном масле.

С.6. - здесь и далее «методом анализа ПХБ является . . .» если ПХБ не объект, а аналит – то это не анализ, а определение.

С.7. - Имеющиеся в мировой лабораторной практике для определения ПХБ и их производных методики используют сложные способы и приемы пробоподготовки (флюидная, УЗ-, микроволновая, мембранная или микроэкстракция, дисперсионная, магнитная твердофазная экстракция и др.) и дорогостоящее оборудование – вообще-то это не совсем так – ГХ-ЭЗД – распространенный метод для рутинных анализов, а при определении ПХБ в эдлектроизоляционных жидкостях пробоподготовка относительно проста.

С.81. - не описана методика идентификации конгенов, а методика количественного определения – только по ГХ-ПИД.

С.89 - Методика определения ПХБ в трансформаторных маслах – изложены только манипуляции с растворами, т.е. пробоподготовка, а где идентификация конгенов? где собственно методика анализа?

С.90 – сколько фракций по 2 мл отбирали после многослойной колонки? «объединяли фракции с наибольшим содержанием ПХБ» - каким?

Одни растворы из серии анализировали ГХ-ПИД, другие ГХ-ЭЗД – как сравнивать?

С.100 – Таблица 3.1 – относительное содержание – в чем и как определено?

С.104, 106 – ГСО 7821-2000 - аттестованными характеристиками являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов – эти характеристики не используются ни в одном документе.

С.104-105 – в таблице 3.3 не представлены такие важные характеристики веществ как параметры удерживания.

Гл.4. Разделы этой главы названы методиками, но стиль и характер изложения соответствует описанию результатов исследований, но никак не методикам, это не соответствует заявленной форме.

Эти замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку исследования.

Заключение

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой. По нашему мнению, основным и наиболее важным научным достижением автора является изучение химической трансформации ПХБ под действием различных реагентов, что исключительно важно для утилизации ПХБ и изучения их образования в различных технических процессах. Это повлекло за собой необходимость получения и интерпретации масс-спектров большого числа различных производных ПХБ и позволило создать серьезную базу данных.

Попытки создать методическую базу для определения ПХБ в различных объектах менее удачны, но работа в этом направлении позволила разработать ряд полезных приемов, таких как сорбционно-хроматографическая методика очистки трансформаторных масел, оценка эффективности микробиологической деструкции ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ под действием бактериальных штаммов или оценка эффективности восстановительного гидродеchlorирования ПХБ и функционализированных ПХБ при использовании восстановительных систем и термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

Полученные результаты имеют большое практическое значение как для оценки технологических процессов, так и для аналитической практики, в частности, единственный отечественный ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане.

Диссертация отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.2 Аналитическая химия. Автореферат диссертации соответствует тексту диссертации и отражает ее основное содержание. По

результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ.

Таким образом, Марина Геннадьевна Первова заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
и.о. зав. лабораторией аналитической экотоксикологии
Федеральное государственное бюджетное учреждение наук
Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
Бродский Ефим Соломонович
«02» декабря 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(499)135-13-80, e-mail: efbr@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.11.11 – Хроматография и хроматографические приборы

Адрес места работы:

119071, Москва, Ленинский проспект, дом 33,

Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, Лаборатория аналитической экотоксикологии.

Тел.: +7 (499) 135-13-80; e-mail: efbr@mail.ru

Подпись сотрудника Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН Е.С. Бродского удостоверяю:



С/ Бродского Е.С.
яю, зав. канц. ИПЭЭ РАН
02 12 2024г.