

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

*доктора химических наук, профессора Гуськова Владимира Юрьевича  
на диссертацию Первой Марины Геннадьевны «Идентификация  
полихлорбифенилов и продуктов их трансформации», представленную на  
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2.  
Аналитическая химия.*

### Актуальность темы диссертации

Экологический мониторинг ключевых загрязнителей окружающей среды является одной из основных задач аналитической химии. Имеется ряд соединений, отрицательно влияющих на здоровье человека, и при этом медленно разлагающихся в окружающей среде. Такие соединения получили название «стойкие органические загрязнители» (СОЗ). К таковым относятся полихлорированные бифенилы (ПХБ). До середины 90-х годов прошлого века ПХБ массово производились для теплоотведения в трансформаторной и емкостной электротехнике. Было выпущено более 1.2 млн. т. ПХБ, при этом, по разным оценкам, от 35 до 40% ПХБ поступило в различные экосистемы. Опасность ПХБ заключается в ярко выраженном канцерогенном, тератогенном и иммуносупрессорном действии, а также ряде других отрицательных эффектов на здоровье человека (вызывает фиброз печени, поражение поджелудочной железы, хронический бронхит, ухудшение слуха и ряд других неблагоприятных эффектов). Согласно Стокгольмской конвенции 2001 г., которая ратифицирована Россией в 2011 г., ПХБ должны быть изъяты из эксплуатации до 2015 г., а до 2028 г. – уничтожены. Поскольку состав ПХБ и продуктов их трансформации достаточно разнороден, и средняя температура их кипения составляет 340-375 °С, то анализ данных веществ удобнее всего осуществлять с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). При известном составе ПХБ возможна замена ГХ/МС на газовую хроматографию (ГХ). Поскольку ПХБ содержат атомы хлора, то в качестве детектора выгодно использовать детектор электронного захвата (ЭЗД) для селективного определения только класса ПХБ. Пламенно-ионизационный детектор также может быть применён, однако лишь в случае самых простых объектов анализа. Метод ГХ/МС является безальтернативным в случае изучения путей трансформации ПХБ либо под воздействием окружающей среды, либо в результате попыток их уничтожения. Поэтому разработка методик ГХ/МС анализа продуктов трансформации ПХБ является актуальной и востребованной задачей аналитической химии. Также, для оценки безопасности использования различных методов очистки от ПХБ важно знать, какие продукты образуются в результате их разложения различными способами. Всё это делает

диссертационную работу Первой М.Г. необходимым шагом в развитии аналитического контроля объектов окружающей среды.

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

Автором разработан и аттестован ГСО состава раствора Совола 7821-2000, который нашёл применение для экологической оценки окружающей среды в центрах исследования воды, гигиены и эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагентствах, экологических лабораториях. Следовательно, предложенные автором подходы к ГХ/МС анализу технических смесей ПХБ являются достаточно надёжными. Автор не просто проанализировал состав ПХБ и продуктов трансформации ПХБ, но предложил новые методики ГХ/МС анализа ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах. Предел определения, достигнутый в данных методиках, является достаточным для аналитического мониторинга. Данные методики внедрены в ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области».

### **Достоверность положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Аттестация ГСО раствора Совола, а также создание и аттестация ряда методик анализа ПХБ свидетельствует о высокой достоверности достигнутых результатов. В классической аналитической химии, к которой относится и работа автора, доказать достоверность полученных результатов сравнительно просто: если аттестованы методики количественного химического анализа, это означает, что разработки автора прошли самый строгий контроль и доказали надёжность и значимость получаемых на их основе данных. Это было с успехом сделано автором, поэтому сомневаться в достоверности полученных данных не приходится.

Также достоверность положений диссертации подтверждалась публикацией результатов в 35 рецензируемых статьях, входящих в список ВАК РФ и Аттестационного совета УрФУ. Из них 1 статья в International Journal of Environmental Science and Technology (Q1), Journal of Hazardous Materials (Q1) и Archives of Microbiology (Q2).

Работа прошла хорошую апробацию. Результаты диссертационного исследования были доложены на 19 профильных всероссийских и международных научных конференциях, включая известные в аналитическом сообществе конференции серии «Аналитическая

хроматография и капиллярный электрофорез» и «Экоаналитика» и, разумеется, Съезд аналитиков России.

### **Характеристика структуры и содержания диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и 8 приложений. Библиографический список содержит 570 наименований. Диссертация изложена на 478 страницах машинописного текста, содержит 185 рисунков и 35 таблиц.

Первая глава содержит критический литературный обзор текущего положения дел в обнаружении и количественном химическом анализе полихлорбифенилов. Автор указывает, что промышленный выпуск ПХБ превышает 1 млн. тонн. При этом около 30-40% из произведённого объёма ПХБ попадает в природу. Данные загрязнители довольно стабильны и могут находиться в окружающей среде десятилетиями. Применение ПХБ было запрещено во всём мире. В литературном обзоре автор показывает, что в связи с опасностью ПХБ для человека и окружающей среды необходимы разработка четкого аналитического контроля исходных технических смесей ПХБ и продуктов их превращений в результате эксплуатации, а также организация системы мониторинга природных объектов с целью обнаружения таких экотоксикантов. Далее приводится критический анализ существующих методов аналитического контроля ПХБ, на основании которого делает вывод о доминирующем положении газовой хроматографии при анализе ПХБ. Отдельно официальный оппонент считает необходимым выделить системность и основательность разделов литобзора, посвящённых методам анализа ПХБ и подходам к их извлечению из различных сред. На основе литературного обзора автор приходит к выводу о наибольшей универсальности фазы полидиметилсилоксан с 5 масс.% фенильных групп. Также отсутствуют данные о природе продуктов химической трансформации ПХБ, что ограничивает возможности утилизации ПХБ.

Вторая глава посвящена детальному описанию проделанного автором эксперимента. Объём главы 21 страница, что достаточно много для Экспериментальной части докторских диссертаций. Это говорит о существенном масштабе проделанного эксперимента. Приведены методики анализа качественного и количественного состава смесей «Трихлорбифенил» и «Совол», методики определения ПХБ в различных средах, а также методики дериватизации ПХБ различными химическими агентами. Далее

приведено подробное описание экспериментальных подходов к утилизации ПХБ, предлагаемых автором (в том числе, микробиологической деструкции).

В третьей главе проведена идентификация широкого круга производных ПХБ, образовавшихся в процессах сульфирования, нитрования, аминирования, бромирования, карбоксиэтилирования, гидроксирования, карбонилирования, алкоксилирования, а также взаимодействия с метоксидом натрия и с алкоксидами натрия. Также проведена идентификация производных реакции ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в среде ДМСО и производных реакции с полиолами в присутствии щелочи. На основании полученных данных разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане. Оценена эффективность преобразования ПХБ различными методами химической трансформации. Установлено, что для нитропроизводных в зависимости от расположения и количества атомов хлора и нитрогрупп в молекуле производного ПХБ фрагментация молекулярного иона может проходить тремя путями: в первом случае пик молекулярного иона  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность, во втором – интенсивность молекулярного пика составляет менее 1%, а максимально интенсивным является пик иона  $[M-NO_2]^+$ , в третьем – пик молекулярного иона обладает интенсивностью не более 5%. В отличие от нитропроизводных ПХБ массспектры аминопроизводных ПХБ соответствуют одному типу фрагментации не зависимо от числа атомов хлора и аминогрупп в производных. Для масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот наблюдается два типа фрагментации. Показано, что масс-спектрометрический распад в условиях электронной ионизации алкоксипроизводных ПХБ мало зависит от строения алкокси-группы. Установлено, что продуктами взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов являются аминоалкокси- и гидроксипроизводные ПХБ.

В четвёртой главе обсуждаются результаты исследований автора по разработке конкретных аналитических методик для определения ПХБ и продуктов их трансформации в различных средах. Так, предложены и аттестованы методики определения ПХБ в воздухе, воде, почве и донных отложениях, а также в трансформаторном масле. Автором предложен интересный и нетривиальный подход к разработке подходов к количественному химическому анализу ПХБ, в котором химику-аналитику предлагается в распоряжение алгоритм, позволяющий подобрать методические решения в зависимости от конкретного объекта анализа. Вторая часть главы посвящена аналитическому сопровождению методов утилизации ПХБ, таких как восстановительное гидродехлорирование и бактериальная деструкция.

В заключении сделаны выводы по представленной диссертации, приведены рекомендации по внедрению результатов диссертационной

работы, и показаны перспективы дальнейшего развития данного научного направления. Так, автор отмечает возможность применения созданной библиотеки масс-спектров для идентификации трансформированных ПХБ при анализе биологических объектов и сред с целью выявления загрязненности территорий, а также для оценки эффективности при разработке новых процессов обезвреживания ПХБ. Сочетание предложенных автором библиотеки масс-спектров для ПХБ и продуктов его трансформации, и алгоритма выбора методики аналитического контроля может стать основой для выбора экологически безопасного способа уничтожения этих техногенных суперэкоотоксикантов.

### **Научная новизна исследования**

1. Предложен комплексный подход к анализу ПХБ методами ГХ и ГХ/МС в различных природных и техногенных объектах. Автором разработан алгоритм для разработки методики количественного химического анализа ПХБ в различных экосистемах и средах, позволяющий гибко подстраиваться под конкретные задачи химика-аналитика. Алгоритм включает в себя выбор способа извлечения, концентрирования, условий хроматографического разделения, качественный и количественный анализ.

2. Изучен состав продуктов химической трансформации ПХБ при сульфировании, бромировании, нитровании, при реакции с водной щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов, с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи, а также при карбонилировании. Для облегчения анализа производных ПХБ методами ГХ и ГХ/МС последние дериватизировались для перевода в более легколетучие соединения. Получены масс-спектры для серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксид- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Установлено, что распад функционализированных ПХБ не зависит от числа атомов хлора, а зависит от природы и расположения функциональной группы в структуре производных. Выявлены характеристичные фрагментарные ионы, образование и интенсивности пиков которых зависят от структуры производных ПХБ.

3. Для метиловых эфиров (полихлорбифенил)-моносulfокислот, нитропроизводных ПХБ или бутиловых эфиров галогенированных фенолкоричных кислот были установлены закономерности изменения масс-спектров. Последние отвечают двум или трем типам фрагментации, при этом

в случае нахождения сульфо-, нитро- или сложноэфирной группы в *орто*-положении бифенильной структуры характеристичным является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Показано, что масс-спектрометрический распад гидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ подобен распаду метоксипроизводных ПХБ. Показано, что распад аминопроизводных ПХБ проходит отрывом  $H_2CN$  группы, затем атомов хлора, бромированных ПХБ – последовательным отрывом галогенов. Показано, что в масс-спектрах алкоксипроизводных ПХБ основным направлением фрагментации является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Полученные новые закономерности важны для определения строения производных ПХБ при ГХ/МС анализе реальных объектов.

4. Предложена методика пробоотбора из трансформаторного масла с использованием сорбента на основе тефлона, отличающаяся высокой степенью извлечения.

5. Показано, что гидродехлорирование ПХБ и функционализированных ПХБ возможно при использовании термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

9. Установлено увеличение эффективности разложения под действием штаммов рода *Rhodococcus* производных ПХБ при наличии гидрокси- или алкокси-групп. Это позволяет на основе работ автора создать подходы к переработке ПХБ без использования сжигания, путём химической трансформации и дальнейшего микробиологического разложения. Преимуществом микробиологического разложения служит полная деструкция ПХБ и их производных за 4–14 дней и отсутствие образования опасных для окружающей среды производных ПХБ.

### **Замечания по диссертации**

Положительно оценивая диссертацию в целом, ее логику, обоснованность, достоверность, полученные новые научные результаты, теоретическую и эмпирическую базу исследования, следует выделить следующие замечания и вопросы:

1. В диссертации в литературном обзоре следовало привести таблицу, обобщающую применение различных видов хроматографии и типов детектирования для определения ПХБ, с указанием предела обнаружения, линейного диапазона отклика детектора, вида неподвижной фазы и т.д. Это позволило бы более наглядно обосновать выбор методов автором.

2. Автор приводит несколько газовых хроматографов с одинаковым типом детектором (3 прибора с ПИДом и одинаковой колонкой, 3 прибора ГХ/МС с квадрупольным детектором и одинаковой по природе колонкой). Понятно, что работа выполнялась в течение десятилетий и парк оборудования менялся,

но всё же следовало указать, для каких работ какое оборудование применялось (хотя бы в общих чертах).

3. Автором не описывается, почему для приготовления многослойных концентрационных трубок было выбрано именно такое сочетание адсорбентов. Какую роль играл силикагель, обработанный серной кислотой? Почему исследуемый сорбент помещался именно в середину, а не в конец или в начало? И какие вещества предполагалось адсорбировать на чистом силикагеле? Возможно, он использовался как осушитель?

4. Почему не использовалась предложенную многослойную концентрационную трубку для твердофазной экстракции ПХБ из воздуха и воды, а использовался стандартный патрон Диапак С16?

5. В работе идентификация производных ПХБ проводилась по масс-спектрам, зарегистрированных в режиме электронной ионизации. Почему использовали только электронную ионизацию? Возможно ли использование химической ионизации (с регистрацией положительных или отрицательных ионов) для идентификации получаемых продуктов трансформации ПХБ?

6. Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей пиков в мультиплетах молекулярных ионов проведено только для поли(хлорбром)бифенилов. Проводились ли такие расчеты для других типов производных? И насколько точны приведенные данные?

7. Известно, сера является А+2 элементом и в природе существует в виде 4 изотопов  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ . Повлияло ли присутствие серы в производных на вид их масс-спектров и распределение пиков в мультиплетах молекулярных и осколочных ионов?

8. Из Таблицы 4.3. заметно, что степень извлечения ПХБ, достигаемая на многослойных концентрационных трубках, недостаточно высока. Поэтому возникает вопрос о правильности выбора составляющих концентрационной трубки. Полихром-1 и полисорб-1 являются далеко не самыми оптимальными адсорбентами для использования в концентрационных трубках. Стоило попробовать использовать вместо полихрома-1 Тенакс, а вместо полисорба-1 – разработанный в России Вадимом Александровичем Даванковым сверхсшитый полистирол, выпускаемый сейчас под маркой Purolite.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают общего положительного впечатления о работе.

## **Заключение**

Диссертация Первой Марии Геннадьевны на тему «Идентификация полихлорбифенилов и продуктов их трансформации», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне.

Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих большое значение для аналитического мониторинга окружающей среды. В результате диссертантом создан универсальный алгоритм для разработки методик количественного химического анализа ПХБ из любых сред.

Диссертация соответствует научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия, т.к. область исследования соответствует пунктам п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)»; п. 10 «Анализ органических веществ и материалов»; п. 12 «Анализ объектов окружающей среды» Паспорта специальности.

Автореферат диссертации М.Г. Первой соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное построение и последовательность изложения результатов исследования. По результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ, в том числе в высокорейтинговых изданиях. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Перова Марина Геннадьевна, заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:  
заведующий кафедрой аналитической химии,  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий»  
450076, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32;  
Тел (347) 272-63-70;  
rector@uust.ru; https://uust.ru/  
доктор химических наук  
по специальности 02.00.04. – Физическая химия  
профессор

02 декабря 2024 года



Гуськов Владимир Юрьевич

Гуськова В.Ю.
январю «02» 12 2024г.
заведующего общего отдела УУНИТ
Ильминаева С.Р.