ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Анастасии Евгеньевны Карнаевой «Комплексный подход к идентификации и количественному анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды» по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа А.Е. Карнаевой посвящена исследованию в области, имеющей особо важное значение для охраны природы, а именно аналитическим проблемам идентификации и определения особо токсичных веществ – компонентов ракетного топлива в окружающей среде и живых организмах. К сожалению, технические достижения имеют и оборотною сторону и большие пространства загрязнены этими чрезвычайно токсичными и трудноустранимыми веществами. Хотя в этом направлении проделана большая работа, остаются проблемы достаточно полной характеристики продуктов разложения исходных веществ, возможности их дальнейшей трансформации и распространения, поэтому поиск новых путей, опирающихся на новые технические достижения, представляется вполне оправданным и актуальным.

Целью работы была разработка комплексного подхода для определения состава компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды, в том числе биологических объектах.

Научная новизна.

Автору впервые удалось выделить и идентифицировать ряд продуктов трансформации НДМГ. Предложены возможные маркеры загрязнения НДМГ растений: 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1Н1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин. Автором выполнены теоретические расчеты и экспериментальное определение физико-химических характеристик сорбции важных азотсодержащих и углеводородных экотоксикантов различных классов. Впервые установлена о возможность аккумуляции в тканях растения пушицы (Eriophorum scheuchzeri) тяжелых металлов и некоторых углеводородных компонентов и толерантность растения к загрязнению.

Практическая значимость работы.

Даны рекомендации о выборе оптимальных маркеров загрязнения НДМГ объектов окружающей среды. Установлен надежный маркер загрязнения растений НДМГ – 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, что очень важно для практического обследования загрязнения территорий.

Показано, что пушица (E. scheuchzeri) - эндемичное растение региона Арктики - может использоваться в качестве фиторемедианта почвы в арктических широтах.

Установлено содержание нефтяных углеводородов и металлов в тканях морских организмов (Strongylocentrotus intermedius, Telmessus cheiragonus и Pagurus middendorffii), обитающих в Авачинском заливе вблизи полуострова Камчатка.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современного хроматографического и масс-спектрометрического оборудования, большого внимания к пробоподготовке и технике эксперимента. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и семинарах.

Содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав: обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения с выводами, списка цитируемой литературы из 209 наименований и приложения. Объем диссертации 176 страниц, включая 58 рисунка и 19 таблиц.

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

В главе 1 приведен обзор литературы о применении хромато-масс-спектрометрии в экологическом анализе На основе анализа литературных данных сделаны выводы, подтверждающие актуальность темы диссертационной работы и обосновывающие постановку цели и задач исследования.

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

В главе 3 приведены результаты и их обсуждение.

Изучение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом МАЛДИ позволило получать достаточно полное представление о сложном составе продуктов окисления НДМГ. Показано, что метод МАЛДИ-МС позволяет проводить экспрессное обнаружение продуктов трансформации НДМГ. Сделаны выводы о возможности использование шунгита в рекультивации почв, загрязненных НДМГ, оценена также возможность

применения шунгита для сорбции продуктов трансформации НДМГ при ликвидации проливов.

С помощью ВЭЖХ-МС/МС осуществлен детальный анализ продуктов трансформации НДМГ и найдены новые вещества, структура которых была подтверждена ЯМР спектроскопией. Для ряда продуктов трансформации НДМГ вычислены значения их термодинамических характеристик.

Анализ тканей бентосных организмов на НДМГ и продукты его трансформации показал их отсутствие, что позволило исключить разлив НДМГ как причину массовой гибели морских организмов. Анализ тканей краба и морского ежа не показал также наличия биомаркеров нефтяного загрязнения.

Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в тканях растений показало наличие токсического действия НДМГ на семена и позволило выбрать соединения-маркеры для индикации загрязнения.

Выполнены расчеты для предсказания индексов удерживания продуктов трансформации НДМГ и изучено загрязнение арктических почв нефтепродуктами.

По работе имеется ряд замечаний.

С.18 – неудачное высказывание «Интенсивное использование … привело к высокой устойчивости этих загрязнителей в окружающей среде».

С. 22-23. «К основным источникам загрязнения территории российской Арктики можно отнести интенсивное развитие нефтегазовой и металлургической промышленности» - по-видимому, это не источник, а причина.

С.27 – непонятное утверждение «только часть насыщенных и ароматических углеводородов можно анализировать методом ГХ».

С.33. «время пребывания НДМГ в речных водах»

С.40. – непонятное утверждение «ГХ-МС обладает отличной количественной и качественной способностью».

С.58. «Взвешенные порции ткани особей каждого вида моллюсков и ракообразных . . . растворяли в гексане» - вероятно, экстрагировали гексаном.

С.66. – не указано количество образца, внутреннего стандарта и растворителей для экстракции.

С.67. Идентификация происхождения нефтяного загрязнения, основанная на соотношении изопренанов, вызывает возражения, так как автором не представлен достаточный статистический анализ возможного изменения этого

соотношения. Известно, что содержание изопренанов в разных нефтях различно, и хотя в смешанных товарных нефтях вариации этого соотношения меньше, приведенный в работе анализ недостаточен для обоснования возможности идентификации. Не представлены и сами идентификационные отношения. В работе не представлена хроматограмма с пиками всех указанных веществ для возможности визуальной оценки наличия и относительной интенсивности их пиков.

С.67. «В качестве промывочного реагента брали дихлорметан» - Вероятно, в качестве элюента.

Таблица 3.2 – Идентификация углеводородного состава экстрактов - фенолы и спирты – это не углеводороды.

С.109.- 3.3.1 Характеристики разработанного метода - В задачах и выводах нет упоминания о разработке метода, хотя из текста можно заключить, что имеется в виду метод определения маркеров воздействия 1,1-диметилгидразина в растениях.

Табл.3.5. 3МТА и ДМФ - обозначения этих сокращений отсутствуют в списке сокращений и в тексте.

С.126 рис. 3.41 должен нумероваться как 3.39.

С.140. «в настоящее время концентрация углеводородного загрязнения достигает уровня 100 г/кг и выше» - в экспериментальной части не указано, как определяли концентрацию углеводородного загрязнения.

В заключении сказано, что разработан комплексный подход к анализу токсичных углеводородных и гидразиновых компонентов топлив в объектах окружающей среды и к определению источника загрязнения и соответствующий алгоритм. Однако суть этого комплексного подхода нигде четко не сформулирована, а алгоритм не представлен в виде схемы или описания.

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

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой. Автором получены ценные данные по составу продуктов разложения НДМГ и идентифицирован ряд новых продуктов; выполнены расчеты характеристик удерживания ряда загрязнителей, хорошо согласующихся с экспериментальными значениями; показано, что эндемичное растение региона арктики пушица (E. scheuchzeri) проявляет устойчивость к тяжелым металлам (Mo, Cd, Pb) и нефтяным углеводородам и может использоваться в качестве фиторемедианта в районах углеводородного загрязнения территорий в

арктических широтах. На основе результатов лабораторных экспериментов даны рекомендации о выборе маркеров загрязнения НДМГ объектов окружающей среды.

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 1.4.4 – физическая химия. Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Таким образом, соискатель Анастасия Евгеньевна Карнаева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
г.н.с., и.о. зав. лабораторией аналитической экотоксикологии
Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
Бродский Ефим Соломонович
«24» октября 2023 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:

Подпись Бродского Е.С.
Заверяю, зав.канц. ИПЭЭ РАН
"24" 10 2023г.