УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГБУН

«Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского»

Российской академии наук

доктор химических наук

академик

_____М.П. Егоров

«_03_»__октября___2023 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу «Комплексный подход к идентификации и количественному анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды», представленную Карнаевой Анастасией Евгеньевной на соискание учёной степени кандидата наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Одной из глобальных проблем современной цивилизации является загрязнение окружающей среды. Эта проблема — сложная и многоплановая. Одной из наиболее опасных отраслей человеческой деятельности является ракетно-космическая по причине высокой токсичности ракетного топлива, неизбежного рассеивания остатков топлива (прежде всего, несимметричного диметилгидразина, (НДМГ) и продуктов его превращения) и других загрязнителей. Разработка методов ремедиации (восстановления) окружающей среды, например, с использованием подходящих растений — одно из направлений работы по минимизации вреда, наносимого окружающей среде. Для Арктики и субарктических областей, обладающих пониженной способностью к восстановлению, такая работа особенно сложна. Для оценки рисков и контроля восстановления природной среды необходимы надёжные и селективные методы анализа всех подвергшихся загрязнению сред. Поэтому разработка анализа остатков НДМГ и продуктов его превращения **актуальна** и останется таковой в ближайшие годы и десятилетия.

Научная новизна представленной к защите работы не вызывает сомнений. Диссертанту впервые удалось выделить и идентифицировать с помощью ВЭЖХ-МС/МС пять веществ из смеси продуктов трансформации НДМГ, которые не были описаны в литературе, и установить их структурные формулы. Впервые в лабораторных условиях изучены продукты трансформации НДМГ в растительных тканях кабачков (*Cucurbita pepo*) и кресс-салата (*Lepidium sativum*). Для определения продуктов трансформации НДМГ в растительном материале разработан метод на основе ГХ-МС. 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин были предложены в качестве маркеров загрязнения НДМГ растений, поскольку образовывались при всех условиях проведения экспериментов. Диссертантом установлен источник загрязнения территории в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный). Впервые получены данные о содержании в почвах металлов для данного региона методом ИСП-МС и отмечены региональные особенности по содержанию тяжелых металлов в почвах. Впервые получены сведения о способности тяжелых металлов и углеводородных компонентов к аккумуляции в тканях пушицы *Eriophorum scheuchzeri*. Впервые получены результаты определения нефтяных углеводородов и металлов в тканях морских беспозвоночных (краб *Telmessus cheiragonus*, рак-отшельник *Pagurus middendorffii* и морской еж *Strongylocentrotus intermediateus*), обитающих в Авачинском заливе вблизи полуострова Камчатка.

Следует отметить **высокий научно-методический уровень** работы. Диссертантом были использованы современные методы (капиллярная газовая и высокоэффективная хроматография, масс-спектрометрия МАЛДИ и электрораспыления), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), ЯМР-спектрометрия, для анализа данных были использованы методы статистической обработки результатов, индексы удерживания были предсказаны с помощью программного обеспечения, разработанного в ИФХЭ РАН. Как было отмечено выше, представленная диссертация имеет ярко выраженный **прикладной характер**. Работа направлена на создание новых методов анализа и ремедиации и одновременно — на получение данных о загрязнении конкретных территорий

(полуострова Ямал и Камчатка) и причин экологических катастроф, поэтому её **практическая значимость** вполне очевидна.

Диссертация имеет структуру, традиционную для экспериментальных работ. Во введении дано общее представление об актуальности и степени разработанности темы исследования и его методологии, поставлены цели и задачи исследования, объяснена его научная новизна и практическая значимость. Первый раздел литературного обзора содержит общие сведения о физико-химических методах анализа и идентификации экотоксикантов и применении хроматомасс-спектрометрии в анализе окружающей среды. Особенности Арктики как чувствительной экосистемы рассмотрены в следующем разделе. Представлены разделы, посвящённые трудностям анализа нефтепродуктов в окружающей среде, проблемам анализа НДМГ и продуктов его превращения в различных матрицах (вода, почва, биологические объекты). В экспериментальной части дано описание объектов исследования, хроматографических и масс-спектрометрических методик (приборы и параметры их работы, пробоподготовка, включая взятие проб и лабораторное выращивание растений в условиях загрязнения). Там же изложены методики статистической обработки экспериментальных данных, включая расчёты коэффициентов биоаккумуляции, и расчёт индексов удерживания. В экспериментальной части приведены табулированные масс-спектры электронной ионизации продуктов превращения НДМГ. В главе «Результаты и их обсуждение» представлены результаты экспериментальной и теоретической работы диссертанта, разбитые по целям, объектам и методам исследования. С помощью комплексного использования физико-химических методов установлены структуры пяти новых продуктов трансформации НДМГ. Известные продукты превращения НДМГ, а именно 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1,2,4-триазол, 1-формил-2,2-диметилгидразин предложено использовать в качестве маркеров загрязнения растений НДМГ. Выполнены расчеты физико-химических характеристик удерживания азотистых и углеводородных загрязнителей. Расчётные величины были в хорошем соответствии с определенными в диссертационной работе экспериментальными значениями и предполагаются к использованию для мультимодального метода машинного обучения, что позволит увеличить степень

надежности идентификации. В этом же разделе представлен комплексный анализ загрязнений в районе локальной экологической катастрофы в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный) и показано, что основным источником хронического загрязнения территории стал разлив дизельного топлива. В продолжение экологической тематики, выполнен комплексный анализ образцов, отобранных в районе экологической катастрофы на Камчатке в Авачинском заливе. Несмотря на отсутствие определённого положительного результата, достоверно подтверждён отрицательный результат, а именно то, что гибель изученных морских животных не была вызвана разливом НДМГ или нефти. Исследование арктического эндемика пушицы (*E. scheuchzeri*) показало, что это растение проявляет устойчивость к тяжелым металлам (Mo, Cd, Pb) и толерантно к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов. Данные особенности *E. scheuchzeri* подтверждают возможность использования этого растения в качестве фиторемедианта в районах углеводородного загрязнения территорий, находящихся в арктических широтах. Общие выводы, суммированные в "Заключении", адекватно отражают результаты и достижения диссертационной работы. Для сохранения логической структуры диссертации обсуждение ЯМР-спектров новых соединений вынесено в "Приложение".

Результаты, полученные в работе Карнаевой Анастасии Евгеньевны, могут быть использованы в практике научных центров и институтов министерств (Минприроды, Роскосмос) и РАН (ИОХ, ИФХЭ, ИППЭ, ТиБОХ, ИрИОХ). Отдельные материалы диссертации следует включить в спецкурсы и спецпрактикумы для студентов химических вузов и факультетов (САФУ, ДВФУ, МГУ).

Текст автореферата соответствует диссертации и достаточно полно отражает её содержание. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 8 публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК; эти публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Вопросы и замечания. Недостатки принципиального характера в работе отсутствуют. К числу замечаний, не затрагивающих существа работы, можно отнести следующие:

1. Стр. 22, разд. 1.2.1. Плохо сформулированная фраза: "...на территориях с низкими температурными условиями". Проще говоря, "с холодным климатом".
2. Стр. 61, Таблица 2.1. Правильно: "диметилгидразон формальдегида" и "диметилгидразон ацетальдегида".
3. Стр. 77. рисунок 3.1. Разночтение с текстом на стр. 81, где указано, что "были зарегистрированы сигналы, соответствующие протонированным молекулам $[M+H]^+$ с *m/z* 154, 169, 198, 224 и более". На спектре МАЛДИ МС (рис. 3.1) присутствуют пики m/z 155, 169 (совпадает с указанным в тексте), 199 и 225. Как объяснить это несоответствие?
4. Стр. 91. Как было доказано, что четыре выделенных соединения — новые? Иначе говоря, по каким базам (напр., Chem. Abstr., Reaxys, WoS, ChemFinder) был проведен поиск?
5. Стр. 93, рисунок 3.22. Брутто-формула одного из ионов указана неверно, должно быть $C_3H_6N_3^+$.
6. Стр. 102, таблица 3.2. В панцире морского ежа обнаружены 1,3-ди(трет-бутил)бензол (строка 15) и 2,4 -ди(трет-бутил)фенол (строка 21). Следует объяснить происхождение этих соединений.

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую положительную оценку рецензируемой работы. В целом диссертация **Карнаевой Анастасии Евгеньевны** является законченным фундаментальным исследованием, представляет несомненный теоретический интерес и возможности выхода в практику. По актуальности и научной новизне поставленных задач и уровню их решения она отвечает всем требованиям пункта 8 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК к диссертациям, представленным на соискание учёной степени кандидата химических наук. Автор диссертации, **Карнаева Анастасия Евгеньевна**, заслуживает присуждения ей этой искомой степени.

Старший научный сотрудник,
Кандидат химических наук А. О. Чижов

Подпись к.х.н. А.О. Чижова заверяю:
Учёный секретарь ИОХ РАН
канд. хим. наук И.К. Коршевец