

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юсуповой Александры Витальевны на тему «Экологический мониторинг фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах (на примере Куйбышевского водохранилища)», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.10.2 – Экологическая безопасность.

**Актуальность темы исследования.** Актуальность темы исследования обусловлена проблемами мониторинга фенольных токсикантов в природных водах. В настоящее время из-за несовершенства существующих методик определения и слабого материального обеспечения экологических лабораторий для нормирования чаще всего используют суммарные показатели. В качестве такового обычно выступает фенольный индекс. При этом необходимо отметить, что фенолы – группа соединений, характеризующаяся различной степенью токсичности, что подтверждается разными значениями установленных нормативов ПДК. При проведении мониторинга водных объектов такие особенности загрязнителей часто не учитываются. Аналогичные проблемы нормирования в водных объектах свойственны позиционным изомерам. По причине сложности их разделения возникают сложности количественного определения в водных объектах. Поэтому обычно оперируют суммарным содержанием изомеров, что искажает реальную картину загрязнения водного объекта.

Диссертационная работа Юсуповой А.В., безусловно, является актуальной, поскольку в ней предложены новые подходы к решению проблемы нормирования позиционных изомеров фенолов при проведении мониторинга водных объектов, позволяющие проводить количественную оценку фенольных

токсикантов и прогнозирование экологической обстановки на водном объекте с учетом эмиссии фенолов.

**Оценка содержания диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Во введении сформулирована актуальность исследования, указана степень проработанности проблемы и дальнейшие пути и направления ее решения. Цели и задачи исследования сформулированы четко и подробно. Приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. Отмечен личный вклад автора. Приведен перечень семинаров и конференций, на которых было представлено выполненное исследование.

**В первой главе** проведен анализ источников эмиссии фенолов в водные объекты и осуществлена оценка системы нормирования фенолов согласно санитарного законодательства РФ. Выделены приоритетные фенольные токсиканты, оказывающие максимальное негативное воздействие. Проведена оценка существующих методов концентрирования (жидкостная и твердофазная экстракция) и определения фенолов (спектральные, электрохимические и хроматографические методы) применяемых для задач экологического мониторинга водных объектов. Отмечена роль дериватизации для повышения чувствительности аналитических методик определения. Показана роль хроматографии как ведущего метода, позволяющего разделять смеси с близкими химическими свойствами. Приведены проблемы, возникающие при анализе сложных смесей фенолов.

**Во второй главе** выделена основная проблема исследования, заключающаяся в поиске селективного сорбента, позволяющего разделять позиционные изомеры. Для решения этой задачи были использованы экспериментальные подходы, заключающиеся в применении насадочных хроматографических колонок, в которые помещали инертные носители

неподвижных фаз на поверхность которых наносили различные органические сорбенты на основе трифенильных производных элементов V группы периодической системы. При хроматографическом разделении были оценены параметры, характеризующие эффективность и селективность системы (время удерживания, индексы Ковача, факторы полярности Роршайдера, коэффициенты активности), а также некоторые термодинамические параметры.

**В третьей главе** представлены данные мониторинга Куйбышевского водохранилища. Приведены характеристики качества вод за 2017-2021 годы по приоритетным показателям, которые могут прямо или косвенно влиять на концентрацию фенолов или на их определение. Установлена динамика сезонных колебаний концентраций фенола с максимальной концентрацией зимой и снижением концентрации в теплый период года. В целом такая динамика коррелирует с изменением концентраций растворенного кислорода. Установлено превышение концентраций *орто*-, *мета*- и *пара*-хлорфенолов. Биотестирование с применением дафний и семян кресс-салата показало отсутствие хронического токсического воздействия на тест-объекты.

**В четвертой главе** предложена методика хроматографического анализа фенолов и их позиционных изомеров, включающая жидкостную экстракцию, получение бромпроизводных, экстракцию полученных дериватов гексаном, разделение и определение методом газо-жидкостной хроматографии. Для разделения и определения позиционных изомеров было исследовано 14 сорбентов. Наиболее полное разделение удалось достичь с применением полиоксиэтилен бис арсената. На стадии определения хроматографическим методом предусмотрен экспорт результатов анализа для создания и пополнения банка данных о приоритетных загрязнителях водного объекта.

Проведен анализ вод Куйбышевского водохранилища с использованием разработанной методики. На основе полученных данных о среднегодовых

концентрациях фенолов разработана прогностическая модель, описывающая возможное состояние водного объекта в будущем. Установлено, что модель линейной регрессии наиболее полно описывает изменение показателей загрязнения водохранилища во времени (коэффициент корреляции более 0,7).

**Научную новизну работы составляют** новая методика хроматографического определения фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах реки Волга Куйбышевского водохранилища, в рамках которой найдены зависимости, связывающие логарифмы абсолютного удерживаемого объема органических модельных соединений и энтальпии их сорбции от числа атомов углерода в молекуле сорбента. Новая методика позволила определить позиционные изомеры фенолов в водах Куйбышевского водохранилища.

В соответствии с целями и задачами исследования предложен сорбент, характеризующийся максимальной селективностью, полученный на основе полиоксиэтилен бис арсената, на котором установлены оптимальные технологические условия процесса хроматографического разделения фенола, крезолов и хлорфенолов на индивидуальные компоненты. Разработанная методика хроматографического определения позволила изучить особенности загрязнения поверхностных вод реки Волга Куйбышевского водохранилища фенолами, динамику сезонных изменений содержания фенола в водном объекте, провести комплексную оценку степени загрязненности поверхностных вод реки Волга Куйбышевского водохранилища.

**Теоретическая и практическая значимость работы состоит в** разработке новой методики хроматографического определения фенола и его позиционных изомеров *орто*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола, *пара*-хлорфенола, *орто*-крезола, *мета*-крезола, *пара*-крезола в поверхностных водах реки Волга Куйбышевского водохранилища с использованием нового сорбционного

материала, полученного на основе полиоксиэтилен бис арсената, который по сравнению с аналогами позволил достичь большую селективность к определяемым анализам. Установленные закономерности величин удерживания органических сорбатов позволяют осуществлять более эффективно подбор сорбентов для определения фенолов. Разработанная методика позволила определить содержание фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах реки Волга Куйбышевского водохранилища и выявить динамику изменения концентраций фенола. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы в системе экологического мониторинга при контроле содержания фенола и его позиционных изомеров в поверхностных и сточных водах промышленных предприятий и очистных сооружений.

Особенно следует отметить, что авторами разработан целый комплекс для системного мониторинга содержания фенольных токсикантов в природных водах, включающий отбор проб и пробоподготовку, определение методом газожидкостной хроматографией, формирование базы данных о концентрациях фенолов в поверхностных водах и прогностическую модель состояния водного объекта.

**Обоснованность и достоверность полученных результатов** обеспечена современными средствами сбора и обработки хроматографических данных, основанных на статистической обработке экспериментальных результатов, а также сравнением с исследованиями, проводимыми другими отечественными и зарубежными авторами.

#### **Апробация работы:**

Полнота изложения диссертации достаточно высокая. Основное содержание работы изложено в 14 публикациях: 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS, 8

публикаций в материалах докладов всероссийских и международных научных конференций.

### **Соответствие паспорту специальности:**

Работа соответствует паспорту специальности 2.10.2. «Экологическая безопасность» по следующим направлениям исследований: создание и развитие системного мониторинга окружающей среды, в том числе, разработка комплекса технических средств, обеспечивающих автоматические, иные методы измерения и учет показателей выбросов и(или) сбросов загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду (пункт 6 паспорта специальности).

Пункты 1–5 научной новизны и пункты 1–5 основных результатов и выводов диссертации соответствует пункту 6 паспорта специальности.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации.

Считаю, что цель и все задачи решены в полном объеме и на высоком научном уровне. Проведена апробация выполненных в работе исследований. Но к работе имеется ряд пожеланий и замечаний.

### **Замечания**

1. На стр. 7 диссертации и далее несколько раз по тексту диссертации употреблен термин «нормы ПДК». При этом следует отметить, что величины ПДК изначально устанавливаются согласно санитарному законодательству гигиеническими нормативами (ГН), поэтому правильнее использование термина «нормативы ПДК».

2. На стр. 16 указано следующее «В результате этого процесса происходит деструкция фенолов в более токсичные для организма человека соединения – хлорфенолы». Термин «деструкция» подразумевает разрушение молекулы с образованием более простых веществ. В литературном обзоре в данном случае более уместен термин «трансформация», поскольку в результате взаимодействия фенолов с хлором или его соединениями образуются более токсичные хлорфенолы.

3. Не очень корректно назван в диссертации раздел 1.2.3 – «Концентрирование фенолов из водных растворов дериватизацией». Дериватизация не относится к способам концентрирования. Обычно этот прием используется либо с целью повышения чувствительности определения, либо с целью повышения степени извлечения за счет изменения свойств исходного вещества.

4. На стр. 63-64 приведены зависимости содержания фенолов в различное время года в зависимости от концентрации растворенного кислорода. На мой взгляд, зависимости лучше отражали колебания концентраций фенолов, если бы было показано сезонное изменение БПК (БПК<sub>5</sub> или БПК<sub>20</sub>) как индикатора наличия легкоокисляемых веществ биогенного происхождения, концентрация которых резко возрастает в летнее время за счет «цветения» водоемов, характеризующихся малыми скоростями течения и наличием заводей со стоячей водой.

5. Динамику колебаний концентраций фенолов также можно было также дополнительно увязать с количеством выпадающих осадков, поскольку значительные количества фенолов могут выноситься с полей и садов за счет неорганизованного стока с рельефа при выпадении осадков или снеготаянии. Многие хлорфенолы являются продуктами деструкции некоторых широко

применяемых в сельском хозяйстве пестицидов. В связи с этим возникает несколько вопросов:

а) насколько развита сеть метеостанций (Росгидромет, автоматизированных частных метеостанций) или гидропостов, имеющих в своих программах измерение осадков?

б) достаточно ли их количества для учета роли атмосферных осадков или интенсивности снеготаяния в концентрации фенолов в водохранилище?

6. Помимо пределов обнаружения и пределов определения метода не очень понятны ограничения и мешающие влияния при определении фенолов в поверхностных водах, а также диапазон определяемых концентраций.

Все изложенные замечания и пожелания носят рекомендательный и уточняющий характер и не снижают научной и практической значимости выполненной автором работы.

### **Заключение**


В целом, работа Юсуповой Александры Витальевны представляет собой законченное научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на высоком уровне. В диссертационной работе предложен способ хроматографического определения позиционных изомеров фенольных токсикантов, в том числе, подобраны условия и оптимальная неподвижная фаза для разделения изомеров. На основании разработанного способа определения предложен комплекс для системного мониторинга, включающий базу данных о текущих концентрациях загрязнителей и прогностическую модель.

Считаю, что диссертационная работа «Экологический мониторинг фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах (на примере Куйбышевского водохранилища)» соответствует требованиям п. 9 – 14



«Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 18.03.2023), а ее автор, Юсупова Александра Витальевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.10.2. – Экологическая безопасность.

Губин Александр Сергеевич,  
кандидат химических наук  
по специальности 02.00.02, доцент,  
доцент кафедры промышленной экологии  
и техносферной безопасности  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования  
"Воронежский государственный университет  
инженерных технологий"  
Рабочий адрес: 394036, г. Воронеж,  
пр. Революции, 19.  
Рабочий телефон: (473) 249-60-24  
Адрес электронной почты:  
goubinne@mail.ru

  
29.10.2024

Я, Губин Александр Сергеевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Юсуповой Александры Витальевны, и их дальнейшую обработку.

