

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Горбаня Максима Володимировича** «Моніторинг і дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природній воді», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Дисертаційна робота присвячена:

- аналізу результатів моніторингу індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ), поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ)) у воді р. Дніпро в районі м. Києва, а також дослідженню їх дисперсно-фазового розподілу.

Дисертаційна робота є **актуальною** у зв'язку з вирішенням наукових задач по вивченню особливостей поведінки органічних екотоксикантів у природній воді, зокрема встановлено дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у зразках поверхневої води р. Дніпро, а також виявлено залежність дисперсно-фазового розподілу індивідуальних органічних ксенобіотиків від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема коефіцієнту гідрофобності.

Мета дослідження полягала у проведенні моніторингу ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва та встановленні їх дисперсно-фазового розподілу.

В роботі **успішно вирішені** наступні наукові та практичні задачі:

- розроблена методика визначення дисперсно-фазового розподілу гідрофобних органічних сполук у воді;
- проведено моніторинг індивідуальних сполук, які належать до класів ХОП, ПХБ та ПАВ, у воді р. Дніпро в районі м. Києва протягом 2011–2017 рр.;
- визначено дисперсно-фазовий розподіл даних сполук між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у воді р. Дніпро;
- проаналізована залежність дисперсно-фазового розподілу індивідуальних органічних ксенобіотиків від їх коефіцієнту гідрофобності.

В роботі **вперше було встановлено** концентрації дисперсно-фазових форм знаходження органічних екотоксикантів у воді р. Дніпро, на основі чого було досліджено закономірності дисперсно-фазового розподілу даних сполук.

В роботі наведено розроблену **методику дослідження дисперсно-фазового розподілу органічних ксенобіотиків у природній воді**, що включає наступні стадії: фільтрування води послідовно через грубий і тонкий фільтри; проведення твердофазної екстракції (ТФЕ) на пористих полімерних сорбентах (ППС); екстракція аналітів із грубого та тонкого фільтрів сумішню органічних розчинників в апараті Сокслета; елюювання аналітів із сорбентів; очистка та висушування отриманих екстрактів; кінцевий аналіз

концентратів методами газової хроматографії при електронно-захоплюючому детектуванні (ГХ/ЕЗД) та мас-селективному детектуванні (ГХ/МС) у випадку визначення ХОП і ПХБ та методом високоефективної рідинної хроматографії при флуоресцентному детектуванні (ВЕРХ/ФД) у випадку визначення ПАВ.

Наведена методика була застосована для проведення систематичного моніторингу органічних ксенобіотиків у природній воді та дослідження їх дисперсно-фазового розподілу у воді р. Дніпро. Виявлено, що сумарні рівні вмісту ХОП, ПХБ та ПАВ становили відповідно 1,4–17,1; 2,8–57,2; 7,5–378,6 нг/дм³. Показано, що концентрації органічних ксенобіотиків в поверхневій воді р. Дніпро є середніми в світовому масштабі.

Визначено дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок > 0,45 і < 16–24 мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок (> 16–24 мкм) у поверхневій воді р. Дніпро. Показано, що більша частина ХОП і ПАВ та приблизно половина ПХБ знаходиться у зв'язаному стані з суспендованими частинками.

Таким чином, у зв'язку з тим, що більша частина органічних ксенобіотиків перебуває у природній воді у зв'язаному стані із суспендованими частинками, на етапі водопідготовки за умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів разом із суспендованими частинками з води можна видалити значну частку органічних екотоксикантів і знизити їх концентрацію у воді в декілька разів.

Проведені дослідження дозволяють відмітити, що **наукова і практична значимість отриманих результатів роботи полягає у розвитку наукового напрямку** – аналізу дисперсно-фазових форм органічних екотоксикантів у природній воді. Отримані дані можуть бути застосовані при розробці ефективних систем водоочистки, а також для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної небезпеки, яку вони можуть створити.

У **першому** розділі критично розглядаються дані з літератури щодо рівнів вмісту індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) в природних водних системах та їх дисперсно-фазового розподілу. Представлено основні фізико-хімічні властивості даних сполук. Наведені дані свідчать, що в природних водах значна частка цих сполук знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. При цьому дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук залежить від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема коефіцієнту гідрофобності.

В **другому** розділі наведено об'єкти дослідження та детально описано методики, які використовувалися для вирішення поставлених задач. Застосована схема дослідження органічних ксенобіотиків у природній воді дозволяє визначати концентрації індивідуальних сполук цих класів на грубій і тонкій фракціях суспендованих частинок в природній воді та їх водорозчинну частку.

В **третьому** розділі обґрунтовано оптимальні умови проведення ТФЕ ХОП, ПХБ і ПАВ з природних вод, що вміщують підвищені концентрації гумінових і фульвокислот (ГФК) та поверхнево-активних речовин (ПАР). До таких природних вод належить поверхнева вода р. Дніпро. Було проведено ряд досліджень по встановленню параметрів процесу концентрування ХОП і ПХБ, сорбованих ГФК, із модельних водних розчинів ППС: визначення проскоку насиченого водного розчину суміші ХОП на ППС; визначення проскоку насиченого водного розчину ГФК на ППС; визначення проскоку водного розчину ГФК з добавкою ХОП і ПХБ на ППС; елюювання сорбованих ГФК з амберлітів ХАД.

Зафіксовано, що використані ГФК вміщують речовини з молекулярною масою від 4 до 11 кДа. Виявлено, що при середніх швидкостях пропускання модельних водних розчинів через ППС проскок цільових сполук не перевищує 5–6 %. Високий проскок аналітів був зафіксований лише в одному випадку при збільшенні швидкості пропускання

модельного розчину в 100 раз. Наведено ефективну систему для елюювання сорбованих сполук, що складалася із наступних розчинників при їх послідовному пропусканні: ацетонітрил, метиленхлорид та розчин трифтороцтової кислоти в метанолі масової концентрації 5 %. При цьому основний вміст ГФК десорбує ацетонітрил. Показано, що амберліти XAD та полісорб-1 придатні для концентрування обмежено-летких органічних сполук, в тому числі ХОП і ПХБ, з природних та питних вод, що вміщують підвищені концентрації ГФК, при правильно вибраних умовах проведення процесу.

Окрім цього встановлено закономірності процесу сорбції ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих неіоногеним ПАР Triton X-100, амберлітами XAD, а також сорбентами полісорб-1 та Poros C₁₈ із водних розчинів. Наведено криві сорбції для реальних зразків ППС та ряд параметрів сорбції, таких як час до проскоку, час досягнення 10 %-ного значення від повної сорбційної ємності, динамічна сорбційна ємність, сорбційна ємність через 100 хв, швидкість процесу на початковій ділянці сорбційної кривої. Із значень сорбційної ємності випливає, що рівноважні процеси сорбції Triton X-100 найбільш швидко протікають на сорбентах Poros C₁₈, полісорб-1, повільніше – на XAD-4, XAD-1180, XAD-2010, проміжне положення займають – XAD-7, XAD-2, XAD-16, а найбільш повільне протікання процесу спостерігається на XAD-2000.

Показано, що всі досліджувані сорбенти характеризуються достатньою сорбційною ємністю і здатні до концентрування органічних екотоксикантів із природних вод, що вміщують підвищені концентрації ПАР, при правильно вибраних умовах проведення процесу. Проте, в подальших дослідженнях для виділення ХОП, ПХБ та ПАВ з води р. Дніпро були використані сорбенти XAD-2, XAD-7, XAD-16, оскільки вони характеризуються оптимальною сорбційною ємністю та середньою кінетикою протікання процесу.

У **четвертому** розділі наведено встановлені рівні вмісту індивідуальних ХОП (α -гексахлорциклогексан (ГХЦГ), β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, гексахлорбензол (ГХБ), гептахлор, альдрин, 4,4'-дихлордифенілдихлоретилен (ДДЕ), 4,4'-дихлордифенілдихлоретан (ДДД), 4,4'-дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ)) в поверхневій воді р. Дніпро, а також представлені дані щодо їх дисперсно-фазового розподілу. В більшості зразків переважали сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. Зафіксовано високі рівні вмісту 4,4'-ДДТ, які в деяких зразках набагато перевищували концентрації метаболітів 4,4'-ДДЕ та 4,4'-ДДД, що може свідчити про свіже надходження даного пестициду у водне середовище басейну р. Дніпро. Серед ізомерів ГХЦГ превалювали β -ГХЦГ і γ -ГХЦГ. Концентрації гептахлору та ГХБ виявилися незначними (< 1 нг/дм³). Альдрин не був ідентифікований в більшості зразків. Загальна концентрація ХОП знаходилася в межах від 1,4 до 17,1 нг/дм³. Показано, що за 2011–2017 рр. загальний вміст ХОП в природній воді р. Дніпро суттєво не змінився і склав, в середньому, близько 10 нг/дм³.

Окрім цього зафіксовано, що більша частка ХОП, а саме 67 %, у природній воді знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Показана загальна тенденція зменшення водорозчинної частки пестицидів при збільшенні коефіцієнту їх гідрофобності $\log K_{ow}$. Достовірної і значимої кореляції не встановлено, оскільки до групи ХОП належать сполуки різної хімічної природи.

В **п'ятому** розділі представлено концентрації та дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних конгенерів ПХБ у воді р. Дніпро. Переважали сполуки з числом атомів хлору від чотирьох до шести. Так, на частки тетра-, пента- і гекса-ПХБ, в середньому, припало 38, 20 та 29 % від загальної концентрації, а концентрації ди-, три- і гепта-ПХБ виявилися незначними. Загальна концентрація сполук даного класу знаходилася в межах від 2.8 до 57.2 нг/дм³. Зафіксовані рівні є середніми в світовому масштабі. Показано, що у водорозчинному стані знаходилося близько половини ПХБ (в середньому – 49 %). Зафіксовано чітку значиму антибатну кореляцію між водорозчинною часткою

індивідуальних ПХБ та коефіцієнтом їх гідрофобності ($\log K_{o/w}$). Таким чином виявлено, що дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних конгенерів ПХБ залежить від числа атомів хлору в молекулі. Якщо ди-, три-ПХБ знаходилися переважно у водорозчинному стані, то гепта-ПХБ були практично повністю зв'язані із суспендованими частинками.

В шостому розділі детально розглянуто результати моніторингу пріоритетних ПАВ (нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пірен, індено(1,2,3-сd)пірен, дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,і)перилен) у воді р. Дніпро. При цьому легкі (двох-, трьох- і чотирьохциклічні) та важкі (п'яти- і шестициклічні) ПАВ розглядалися окремо. Концентрації легких ПАВ виявилися значно вищими ніж важких. У більшості зразків переважали нафталін, фенантрен та флуорантен. Серед важких ПАВ превалював бенз(г,н,і)перилен. Загальні рівні вмісту ПАВ знаходилися в межах від 7,5 до 378,6 нг/дм³. Високі загальні концентрації ПАВ (≥ 200 нг/дм³) були зафіксовані в 2012, 2013 та 2017 рр.

Окрім цього було встановлено дисперсно-фазовий розподіл даних сполук. Показано, що лише нафталін знаходився переважно у водній фазі. Водорозчинні частки інших ПАВ не перевищували 35 %. При цьому спостерігається загальна тенденція зменшення водорозчинної частки від трьох- до шестициклічних ПАВ. В цілому, частки ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та у водній фазі становили в середньому відповідно 22, 40 і 38 %.

Для однозначного трактування отриманих результатів дослідження **по дисертаційній роботі слід зробити деякі зауваження та уточнити деякі питання:**

- одержані дані по дисперсно-фазовому розподілу у природній воді ХОП (пестициди груп ГХЦГ і ДДТ) не узгоджуються з літературними. При цьому, навіть сам автор вказує на цей факт. Можливо це слід було обґрунтувати.
- за співвідношення метаболітів ГХЦГ і ДДТ автор стверджує, що пестициди потрапили у воду р. Дніпро нещодавно, проте немає навіть припущення щодо джерел надходження цих речовин у річкову воду;
- на мою думку, доцільно було б обґрунтувати вибір ПАВ (катионний, аніонний, неіонний, хоча б на основі літературних даних), а саме Triton X-100, як одного з представників неіонних ПАВ, а також обґрунтувати і вибір концентрації Triton X-100. Приблизний розрахунок показує, що концентрація НПАВ в 6–7 разів вище ККМ. Незрозуміло яку функцію виконує Triton X-100: модифікація поверхні сорбентів чи підвищення розчинності гідрофобних токсикантів (чи те і інше одночасно);
- також доцільно обґрунтувати вибір об'єму та концентрації HCl;
- на мою думку було б корисно навести порівняння отриманих даних з аналогічними результатами, отриманими іншими групами вчених в Україні;
- бажано було би знати, як отримані дані можуть бути використані для оцінки біодоступності цих сполук та по яким критеріям.

Вказані зауваження не є принциповими.

Висновки науково обґрунтовані. В дисертації, авторефераті та опублікованих роботах відображені основні результати досліджень. Результати моніторингу дисперсно-фазових форм знаходження органічних екотоксикантів, в тому числі ХОП, ПХБ і ПАВ, у природній воді складають наукову новизну роботи, котра підтверджена публікаціями у провідних українських журналах.

Робота широко апробована на Міжнародних конференціях (Всеукраїнських конференціях з міжнародною участю).

Робота виконана на високому науковому та експериментальному рівнях.

Наукові результати, отримані здобувачем, опубліковані у спеціалізованих журналах (всього 6 статей в українських та міжнародних наукових журналах, з них 3 НХ 5 – у фахових виданнях, визнаних ДАК України, та тезах 12 доповідей.

Дисертаційна робота викладена на 164 сторінки друкованого тексту, вміщує 44 рисунки та 10 таблиць, складається із вступу, шести розділів, висновків та списку літератури, який нараховує 173 джерела.

Слід зазначити, що матеріал викладено доступно, дисертація та автореферат написані добре.

Дисертаційна робота є завершеним дослідженням, в якому отримані та застосовані нові наукові результати для вирішення актуальних еколого-аналітичних задач. Враховуючи актуальність, об'єм виконаних досліджень, рівень наукової новизни та практичної цінності, обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, вважаю, що дана дисертаційна робота за об'ємом експериментальних досліджень, виконаних на сучасному рівні, відповідає поставленій меті та вирішеним задачам і, в цілому, за своєю результативністю відповідає вимогам, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а також п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України за № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України за № 656 від 19 серпня 2015 р. та за № 1159 від 30 грудня 2016 р., а її автор **Горбань Максим Володимирович** заслуговує присудження вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент – кандидат хімічних наук,
професор, завідувач кафедри аналітичної хімії
та екотехнологій Східноєвропейського національного
університету імені Лесі Українки

Ж.О. Кормош

10 вересня 2018 р.

Підпис завідувача кафедри аналітичної хімії
та екотехнологій, к.х.н., проф. Кормоша Ж.О.
підтверджую.

Вчений секретар Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, к.ф.н., доцент



Л.С. Семенюк