

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Горбаня Максима Володимировича** «Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природній воді», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека

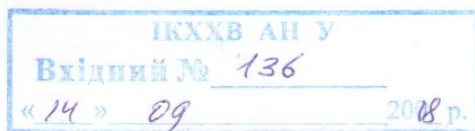
Дисертаційна робота Горбаня М.В. присвячена розробці підходів до моніторингу і визначенню дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів у воді р. Дніпро поблизу м. Києва.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи.

Органічні екотоксиканти, в тому числі хлорорганічні пестициди (ХОП), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) характеризуються надзвичайно високою токсичністю, стійкістю в навколишньому середовищі та здатністю до накопичення в жировій тканині живих організмів. Внаслідок того, що ці екотоксиканти можуть у природних водах знаходитись у різному фізичному стані, що визначає їх біодоступність і токсичність, моніторингові дослідження щодо визначення органічних токсикантів і їх дисперсно-фазового розподілу у природних водах, у т.ч. воді р. Дніпро поблизу м. Києва є актуальним завданням екологічної безпеки.

Дані щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у природних водах дозволяють розробляти ефективні методи (коагуляція і флокуляція) водопідготовки питної води, адже вода р. Дніпро є джерелом водопостачання для мільйонів мешканців України. Такі дані по річках України, зокрема і для р. Дніпро, у літературі відсутні. Більше того, моніторинг органічних екотоксикантів у природних річкових водах є складним завданням, тому розробка раціональної схеми визначення концентрації та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ є важливим аспектом аналізу, адже методики їх визначення передбачають складну процедуру пробопідготовки.

Дисертаційна робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту в рамках держбюджетних тем: «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000014, виконавець), «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець), «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U001018, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець).



Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів та списку використаних джерел, що нараховує 173 посилання. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки друкованого тексту, вона містить 44 рисунки, 10 таблиць.

Перший розділ (Сучасний стан вивчення дисперсно-фазового розподілу органічних ксенобіотиків у природних водних системах) дисертації присвячений огляду літератури за темою дисертації, зокрема, розглянуто характеристику стійких органічних забруднювальних речовин, їх фізико-хімічні властивості, фізичні форми і дисперсно-фазовий розподіл цих сполук у природних водах, біодоступність органічних екотоксикантів для гідробіонтів, тощо. Обґрунтовано доцільність проведення моніторингових досліджень по визначенню концентрацій і дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у воді р. Дніпро.

Другий розділ (Об'єкти та методи дослідження) дисертації присвячений характеристиці використаних сорбентів, процедури вибору ділянок дослідження р. Дніпро і пробовідбору, охарактеризовано апаратурне оформлення роботи, процедуру дослідження і приготування розчинів, схему проведення моніторингу (в т.ч. визначення дисперсно-фазового розподілу екотоксикантів) та використані стандартні зразки розчинів ХОП, ПХБ і ПАВ.

Третій розділ дисертації «Підбір оптимальних умов концентрування органічних екотоксикантів з водних розчинів» присвячений дослідженню концентрування (твердофазна екстракція) екотоксикантів пористими полімерними сорбентами на модельних розчинах. Зокрема, досліджено сорбцію ХОП і ПХБ, які сорбовані гуміновими і фульвокислотами, на досліджуваних сорбентах. Проведено дослідження по визначенню закономірностей концентрування органічних токсикантів, солюбілізованих неіоногенною поверхнево-активною речовиною Тритон Х-100, полімерними сорбентами з водних розчинів. Підібрано кращі сорбенти та оптимальні умови концентрування екотоксикантів, що використано на практиці при моніторингових дослідженнях.

У **четвертому розділі** дисертації (Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл хлорорганічних пестицидів у природній воді), автором представлені дані по визначенню ХОП у воді р. Дніпро біля м. Києва, які одержані протягом 2011-2013 і 2017 років. Одержані дані щодо концентрації індивідуальних ХОП у воді р. Дніпро та їх сумарної концентрації (1,4–17,1 нг/дм³), проведено порівняння результатів дослідження з літературними. Встановлено, що основними ХОП, які ідентифіковані у воді р. Дніпро, є пестициди групи ГХЦК (переважно β - і γ -ізомери) та групи ДДТ (переважно 4,4'-ДДТ). На основі співвідношення $(\text{ДДЕ} + \text{ДДД}) / \text{ДДТ} > 0,5$, зроблено висновок про можливе недавнє надходження ДДТ у водне середовище басейну р. Дніпро.

Оцінка дисперсно-фазового розподілу ХОП у воді р. Дніпро показала, що α -ГХЦГ і γ -ГХЦГ знаходяться переважно у водорозчинному стані: 48–88 % α -ГХЦГ та 51–63 % γ -ГХЦГ. На тонкій фракції суспендованих частинок перебуває, %: α -ГХЦГ – 0–26, γ -ГХЦГ – 14–28; на грубій фракції суспендованих частинок, %: α -ГХЦГ – 0–40 і γ -ГХЦГ – 10–30. В той же час, β -

ГХЦГ знаходиться у природній воді, в основному, в асоційованому стані із суспендованими частинками: 39–50 % на грубій фракції і 21–30 % на тонкій фракції; 25–31 % у водній фазі, що зумовлено найменшою розчинністю у воді β -ГХЦГ. Для групи ДДТ встановлено, що більша частина цих пестицидів знаходиться на суспендованих частинках, в тому числі на грубій фракції суспендованих частинок, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 46–65; 4,4'-ДДД – 56–100; 4,4'-ДДТ – 44–67; на тонкій фракції суспендованих частинок, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 9–20; 4,4'-ДДД – 0–29; 4,4'-ДДТ – 11–25. У водорозчинному стані перебуває, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 23–37; 4,4'-ДДД – 0–15; 4,4'-ДДТ – 12–36. За експериментальними даними 43–88, % мас. ГХБ та 7–75, % мас. гептахлору знаходяться у водорозчинному стані.

Для порівняння одержаних даних по дисперсно-фазовому розподілу ХОП у воді р. Дніпро, проведено дослідження поверхневої води р. Дністер (район м. Могилів-Подільський). Одержані дані для води р. Дністер (узагальнені дані по ХОП: 27 % мас. – водорозчинний стан, 61 % мас. – на грубій фракції суспендованих часток, 12 % мас. – на тонкій фракції суспендованих часток) є близькими до даних по р. Дніпро.

Проведено оцінку залежності водорозчинної частки ХОП від їх гідрофобності і показано, що антибатна кореляція є невираженою ($r=-0,532$, $r=0,219$ без урахування ГХБ). Це зумовлено, очевидно, тим, що до групи ХОП належать сполуки різної хімічної природи.

У **п'ятому розділі** роботи «Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл поліхлорованих біфенілів у природній воді» проведено моніторинг 29 індивідуальних конгенерів ПХБ у воді р. Дніпро. Встановлено, що загальна концентрація ПХБ в досліджуваних зразках знаходиться в межах від 2,8 до 57,2 нг/дм^3 , але розбіжність концентрацій для різних точок дослідження є значною. Аналіз ізомерно-специфічного складу ПХБ свідчить про те, що у поверхневій воді р. Дніпро переважали конгенери з числом атомів хлору від 4 до 6. Так, на частки тетра-, пента-, гекса-ПХБ, в середньому, припало 38, 20, 29 % від загальної концентрації. Одержані результати були порівняні з літературними даними для інших водних об'єктів.

Встановлено, що дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук залежить від їх фізико-хімічних властивостей. Конгенери з меншим числом атомів хлору знаходяться, в основному, у водній фазі. Так, водорозчинна частка складає: 78–99 % для ПХБ з числом атомів хлору 2; 48–84 % для ПХБ з числом атомів хлору 3. Це пояснюється тим, що ці конгенери мають відносно високу розчинність у воді. Найбільш поширені тетра-, пента- і гекса-ПХБ розподіляються між фазами рівномірно. Їх водорозчинні частки складають відповідно: 39–54, 19–56 і 12–37 %. Гепта-ПХБ внаслідок низької розчинності у воді знаходяться переважно (62–100, % мас.) в зв'язаному стані із суспендованими частинками.

Для ПХБ антибатна кореляція водорозчинної частки ПХБ від їх гідрофобності є вираженою ($r=-0,846$, $r=0,00001$), що дозволяє прогнозувати фізичний стан перебування ПХБ у природних водах від їх властивостей.

Шостий розділ дисертації «Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл поліциклічних ароматичних вуглеводнів у природній воді» присвячений визначенню вмісту ПАВ у воді р. Дніпро. Практично у всіх зразках найвищі концентрації були зафіксовані для нафталену, фенантрону та флуорантену. Вони склали відповідно, нг/дм^3 : 0,1–0,6; 2,0–4,2; 1,1–4,1 восени 2011 р.; 48,4–194,5; 2,6–26,6; 6,5–55,7 весною 2012 р.; 0–135,0; 7,5–142,5; 3,1–41,2 восени 2013 р. Антрацен, пірен і хризен були виявлені у всіх зразках, а їх концентрації склали відповідно, нг/дм^3 : 0,2–0,4; 0,6–1,0; 0,2–0,4 восени 2011 р.; 0,4–12,0; 0,4–1,1; 0,1–20,8 весною 2012 р.; 0,1–1,7; 0,1–2,3; 1,1–12,4 восени 2013 р. Концентрації бенз(а)антрацену, найбільш токсичного із легких ПАВ, становили, нг/дм^3 : 0,1–0,3 восени 2011 р., 0,2–20,5 весною 2012 р., 0,1–8,6 восени 2013 р. На основі аналізу співвідношення індивідуальних ПАВ у природній воді р. Дніпро показано, що характерним є переважання техногенної складової в структурі ПАВ (процес горіння органічних палив та витік нафтопродуктів). Загальна концентрація ПАВ у воді р. Дніпро складала в точках моніторингу 1–5 восени 2011 р. та весною 2012 р. відповідно: 5,5; 6,9; 5,5; 11,7; 9,1 нг/дм^3 ; 281,7; 227,4; 103,9; 122,2; 209,2 нг/дм^3 . Для зразків, відібраних восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6, отримані наступні результати: 280,0; 287,4; 68,0; 17,8 нг/дм^3 . В цілому, загальна концентрація ПАВ знаходилася в межах від 5,5 до 287,4 нг/дм^3 . Приблизно в половині зразків вона перевищила значення 100 нг/дм^3 .

Проведено оцінку дисперсно-фазового розподілу ПАВ у воді р. Дніпро. Отримані дані свідчать, що у поверхневій воді р. Дніпро більше половини нафталену (в середньому – 61, % мас.) перебуває у водорозчинному стані. Більш гідрофобні трьох- і чотирьохциклічні ПАВ, навпаки, знаходяться переважно в зв'язаному стані із суспендованими частинками. Так, водорозчинні частки фенантрону, антрацену, флуорантену, пірену, бенз(а)антрацену, хризену становили в середньому відповідно 13, 28, 30, 32, 28, 31, % мас.

Окремо представлені дані по моніторингу важких ПАВ у воді р. Дніпро. Встановлено, що рівні вмісту бенз(g,h,i)перилону значно перевищують концентрації інших ПАВ (складає 57–96, % мас.), а його концентрація у воді становить 0,1–87,6 нг/дм^3 . Концентрації інших важких ПАВ бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену, бенз(a)пірену, індено(1,2,3-cd)пірену, дибенз(a,h)антрацену становили відповідно 0,04–4,20; 0,02–0,53; 0,05–0,85; 0,03–0,49; 0,09–1,56 нг/дм^3 . В цілому, загальні концентрації важких ПАВ знаходилися в межах від 1,9 до 91,2 нг/дм^3 .

Вивчення дисперсно-фазового розподілу важких ПАВ у воді р. Дніпро показало, що хоча важкі ПАВ характеризуються близькими фізико-хімічними властивостями (висока гідрофобність, обмежена леткість, стійкість до біодеградації), дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук значно відрізняється. Так, водорозчинна частка бенз(g,h,i)перилону склала в середньому 22 % та виявилася майже в два рази нижчою, ніж інших важких ПАВ. Середні водорозчинні частки бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену, бенз(a)пірену, індено(1,2,3-cd)пірену, дибенз(a,h)антрацену нараховували відповідно 35, 32, 37, 34, 36, % мас.

Встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки від двох- до шестициклічних ПАВ. Дана залежність має високий коефіцієнт кореляції $r = -0,714$, є значимою, оскільки критерій ймовірності $p = 0,006 < 0,05$.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів.

Обґрунтованість наукових положень і висновків, які представлені у дисертаційній роботі Горбаня М.В. забезпечується коректним планування і виконанням експерименту з використанням широкого спектру сучасних методів дослідження, порівнянням одержаних даних з літературними та широкою апробацією результатів роботи на наукових конференціях різних рівнів (2015-2017 рр.).

Всі експериментальні дані одержані в результатів систематичного виконання експерименту, з використанням стандартних зразків і сучасного обладнання, тому їх достовірність не викликає сумніву.

Узагальнення одержаних результатів з урахуванням наукової новизни дозволяє стверджувати, що у дисертаційній роботі Горбаня М.В. вирішено актуальне екологічне завдання – моніторинг органічних токсикантів (ХОП, ПХБ і ПАВ) у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва та встановлення їх дисперсно-фазового розподілу.

Здобувачем вперше:

- розроблена схема визначення дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ ПАВ із застосуванням двох стадій фільтрування води через грубий (розмір пор 16–24 мкм) і тонкий (0,45 мкм) фільтри;

- підібрано умови концентрування ХОП, ПХБ і ПАВ із води шляхом порівняння сорбентів на модельних системах та встановлено, що для проведення процесу ТФЕ даних сполук найбільш ефективними є сорбенти ХАД-2, ХАД-4, ХАД-16;

- проведено систематичний моніторинг індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у поверхневій воді р. Дніпро згідно розробленої схеми дослідження;

- встановлено дисперсно-фазовий розподіл вказаних сполук у поверхневій воді р. Дніпро та зафіксовано, що більша частина ХОП і ПАВ та приблизно половина ПХБ знаходиться у зв'язаному стані з суспендованими частинками;

- показана залежність дисперсно-фазового розподілу гідрофобних органічних сполук (ХОП, ПХБ, ПАВ) від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема встановлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою сполуки у воді і коефіцієнтом гідрофобності.

3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог. Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації.

Результати дисертаційної роботи Горбаня М.В. достатньо повно висвітлені у наукових працях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей, з них 5 – у фахових виданнях (в т.ч. 1 у журналі, який індексується наукометричною базою Scopus), 12 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференціях різних рівнів.

Зміст автореферату дисертації відображає основні положення, які представлені у дисертаційній роботі.

4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень.

Дисертаційна робота має переважно практичне значення. В роботі розроблена схема визначення дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ, а також підбрано умови концентрування екотоксикантів із води шляхом порівняння сорбентів. Результати моніторингу ХОП, ПХБ та ПАВ у воді р. Дніпро можуть бути використані органами виконавчої влади системи екологічного менеджменту.

Одержані реальні дані по вмісту екотоксикантів (ХОП, ПХБ і ПАВ) у воді р. Дніпро біля м. Києва дозволяють більш об'єктивно оцінити екологічний стан досліджуваної ділянки р. Дніпро та ступінь антропогенного навантаження на дану водойму. Показано, що рівень забруднення води р. Дніпро органічними екотоксикантами є нижчим, ніж для інших водойм світу. Дані по дисперсно-фазовому розподілу екотоксикантів у воді р. Дніпро можуть бути використані для оцінки біодоступності цих сполук, а також для розробки ефективного їх вилучення з води в процесі водопідготовки (коагуляція, флокуляція), адже вода р. Дніпро є джерелом питної води для мільйонів мешканців України.

5. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення.

1. На мою думку, об'єкт дослідження сформульований некоректно. «... визначення концентрацій ...», адже це є шляхом досягнення мети роботи, а не її об'єктом дослідження. Це стосується і загального висновку роботи. «... вирішено актуальну екологічну проблему ...», адже в кандидатській дисертації вирішується конкретне завдання, а не проблема.

2. У роботі не наведено даних щодо впровадження результатів дисертаційного дослідження. Це підкреслило б практичну значимість роботи.

3. Антибатна кореляція між водорозчинною часткою індивідуальних органічних екотоксикантів у воді та коефіцієнтом їх гідрофобності, яка встановлена автором дисертації для всіх класів сполук (ХОП, ПХБ, ПАВ) є очевидною і відомою. Автор лише підтвердив це, на основі проведених досліджень. Можливо для цих сполук такі данні одержані вперше?

4. Розділи дисертації не містять проміжних висновків, які б узагальнювали дані відповідного розділу з виділенням пріоритетів, хоча загальні висновки дисертаційної роботи сформульовані коректно і науково.

5. Нумерація точок відбору проб води р. Дніпро проведена хаотично (3, 2, 1, 6, 4, 5), ділянки дослідження не охарактеризовані. Не зрозуміло, чому автором дослідження дисперсно-фазовий стан екотоксикантів (для всіх класів сполук) не визначався на ділянках дослідження 1 і 4, тим більше, що для різних ділянок дослідження цей склад є різним. З яких міркувань у 2017 році автор вибрав для дослідження лише ділянку № 3?

6. Для унаочнення результатів моніторингу, на мою думку, доцільно було б представити карти рівня забруднення води р. Дніпро за різними критеріями або розподілом дисперсно-фазового складу екотоксикантів, що визначає їх

бiodоступність. Це, також, дозволило б підкреслити практичну значимість роботи. Крім того, у роботі, нажаль, практично не коментуються дані моніторингу та визначення дисперсно-фазового стану екотоксикантів для різних ділянок дослідження та причини можливих відмінностей.

7. Автором розроблено схему аналізу ХОП, ПХБ і ПАВ у природних водах, проте в дисертації недостатньо обґрунтовано вибір твердофазної екстракції екотоксикантів. В анотації (с. 3) та розділі 3 (с. 82) зазначено лише, що пріоритетним способом концентрування є твердофазна екстракція (без посилання на літературу). На мою думку, для підтвердження доцільності використання твердофазної екстракції, для концентрування екотоксикантів, треба було провести таке концентрування рідинно-рідинною екстракцією (або навіть мікроекстракцією) і порівняти результати.

8. В описі постановки експерименту (розділ 2), автором зазначено, що «... гексановий розчин ХОП і ПХБ висушували свіжепрожареним Na_2SO_4 , випарювали до визначеного об'єму...». Як випарювали, із застосування ротатійного випаровувача чи на повітрі? Чи не було втрат аналіту? Крім того, перелік досліджуваних ХОП і тих, які визначали у воді р. Дніпро не співпадає.

9. Зауваження по оформленню дисертації:

- зустрічаються невдалі вислови, наприклад, «З ціллю захисту екології...» (повинно бути «З ціллю захисту довкілля...»), «забруднююча речовина» (повинно бути «забруднювальна речовина» ДСТУ 3041-95), «нафталін» (повинно бути «нафтален»), «на протязі» (повинно бути «протягом»), тощо;

- окремі посилання на літературні джерела оформлені з порушенням вимог, наприклад, 1, 2, 3, 5, 7 і т.д.;

- зустрічають помилки у рисунках і підписах до них. Так, на рис. 1.2, формула дільдрину (6) і ендрину (7) є однаковими. Підпис до рис. 6.13. Зазначається, що досліджувалась вода р. Дністер, але фігурує точка моніторингу 3 (р. Дніпро). На рис. 6.1-6.3, 6.5-6.7 і 6.9, по осі Y зазначено концентрацію ПАУ (має бути ПАВ), що пов'язано з російськомовною аббревіатурою, тощо;

- на ст. 118 зазначено, що на частку водної фази припадає 23 % мас. від суми ПХБ, частки на грубій і тонкій фракціях суспендованих часток становлять відповідно 60 та 27 % мас. Тоді загальна сума розподілу ПХБ становить 110%?

Зустрічають, також, інші незначні помилки в оформленні роботи.

Виказані зауваження та побажання не є принциповими, не стосуються основних положень дисертації і не зменшують наукової значимості дисертаційної роботи Горбаня Максима Володимировича.

6. Загальний висновок по дисертаційній роботі.

В цілому, дисертаційна робота Горбаня М.В. «Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природній воді», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека, є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною

значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо кандидатських дисертацій, зокрема Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567, а її автор, Горбань Максим Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – екологічна безпека.

Офіційний опонент:
Професор кафедри екології та охорони
навколишнього середовища ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»,
доктор хімічних наук, доцент



С.М. Сухарев

06.09.2018 р.

Підпис д.х.н. Сухарева С.М. засвідчує

Вчений секретар ДВНЗ «УжНУ»



к.т.н., доц. Мельник О.О.