

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
**Коржа Євгена Олександровича «Сорбція та біосорбція фармацевтичних речовин на активованому вугіллі для ефективного їх вилучення з води»**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

**1. Актуальність роботи.** Україна має настільки багато екологічних проблем, що до очищення викидів фармацевтичних підприємств руки не доходять. В той же час, розширення асортименту, масштабів виробництва та ринку збуту існуючих лікарських засобів нагально потребує вирішити проблему знешкодження таких складних і різних за складом викидів. Велику загрозу для здоров'я мешканців України становлять залишки фармацевтичних препаратів у питній воді, оскільки водопостачання понад 75 % населення здійснюється з поверхневих вод. Навіть у дуже низьких концентраціях (від  $\text{нг/дм}^3$  до  $\text{мг/дм}^3$ ) фармацевтичні речовини можуть спричиняти непередбачувану біологічну дію, особливо при взаємодії між собою. Це обумовлює актуальність представленої роботи.

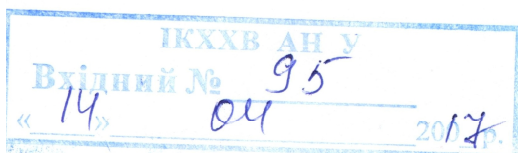
**Метою роботи** є встановлення закономірностей сорбції і біосорбції фармацевтичних речовин на активованому вугіллі в рівноважному, кінетичному та динамічному режимах для визначення умов їх ефективного вилучення з води.

### 2. Структура та зміст роботи

У **вступі** обґрунтовано вибір теми, актуальність роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** розглянуто основні джерела забруднення вод фармацевтичними речовинами та шляхи їх надходження до природних водойм, проаналізовано літературу стосовно концентрацій фармацевтичних речовин у поверхневих водах, стічних та очищених на міських очисних спорудах водах різних країн світу. Визначено межі негативного впливу фармацевтичних речовин на існування водних екосистем та здоров'я людини. Проаналізовано існуючі методи очищення води від фармацевтичних речовин, детально розглянуто адсорбційні методи очищення. Оцінено доцільність застосування біосорбційного очищення для глибокого вилучення фармацевтичних речовин з води.

На основі аналізу сучасного стану проблеми очищення води від фармацевтичних речовин визначено мету та наукові задачі дослідження. На жаль, це зроблено надто конспективно.





**У другому розділі** подані характеристики об'єктів досліджень та методики їх проведення. В роботі використані зразки активного вугілля (АВ) різного походження, але всі вони об'єднані показниками точок нульового заряду, які свідчать про слабку окисненість поверхні.

Наведено основні фізико-хімічні характеристики адсорбатів (фармацевтичних речовин, ФР) – стрептоциду (СТР), норсульфазолу (НОР), прокаїну (ПР), левамізолу (ЛЕВ) та кофеїну (КОФ).

Дано пояснення застосуванню методів математичного моделювання, зокрема для опису рівноваги адсорбції ФР на АВ – моделі Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Дубініна-Радушкевича та Редліха-Петерсона, кінетики адсорбції – зовнішньодифузійну модель, моделі Бойда, Морріса-Вебера, псевдо-першого та псевдо-другого порядку, модель Єловича, динаміки адсорбції – модель фронтального відпрацювання шару сорбенту, кінетики біодеструкції та біосорбції – кінетичне рівняння першого порядку. Для обробки експериментальних даних застосовували програми: Shimadzu UV-VIS, Statistica, Excel.

**У третьому розділі** досліджено рівновагу та кінетику адсорбції фармацевтичних речовин різної хімічної природи на АВ різної пористої структури. Показано, що адсорбція на переважно мікропористих сорбентах для всіх ФР відбувається помітно краще, ніж на сорбентах з розвиненою мезопористою структурою. В цілому закономірності адсорбції ФР співпадають з адсорбцією інших невеликих органічних молекул на АВ. Отримано ряди сорбованості. Отримано такий висновок: при адсорбційному очищенні води, що містить суміш декількох ФР зі значними розбіжностями молекулярних мас, доцільно застосовувати дво- або тришаровий фільтр на основі АВ з різною пористою структурою.

Для визначення механізмів адсорбції застосовано описання ізотерм адсорбції досліджуваних ФР за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Редліха-Петерсона та Дубініна-Радушкевича показала, що найбільш точно описують експериментальні дані моделі Фрейндліха та Редліха-Петерсона.

Встановлено ряд кінетичної активності ФР при адсорбції на АВ: КОФ > СТР > ПР > НОР > ЛЕВ. А що, власне, означає кінетична активність?

**Четвертий розділ роботи** присвячений дослідженню деструкції ФР спеціально адаптованою біомасою в об'ємі модельного розчину. За допомогою кінетичного рівняння *першого* порядку розраховано константи швидкості біодеструкції на прикладі прокаїну – найменш дослідженого ФР. Отримано технологічні параметри сумісного використання АВ і біомаси стосовно оптимізації часу контакту і вчасного виведення сорбенту з зони реакції.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню особливостей динаміки адсорбції та біофільтрування ФР через нерухомий шар АВ; показано



значення адсорбційних властивостей завантаження фільтру, інокуляції шару та резистентності ФР для глибокого очищення води.

Оцінено ефективність послідовної біорегенерації, реалізованої без вивантаження фільтраційної колонки з періодичним додаванням нутрієнтів та виведенням регенераційних вод. Попередньо встановлено, що основну частку адаптованої мікрофлори становили аеробні бактерії, що характеризувались відносно високим коефіцієнтом деструкції ( $5 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{год.}$ ), тому використаний режим аерації завантаження. Для підвищення продуктивності деструкції ФР збільшували в колонці концентрацію активної мікрофлори.

Застосування принципу «біопідсилення» дозволило автору отримати корисні вихідні дані до створення дослідного технологічного регламенту.

Таким чином, виконано комплексне дослідження по встановленню ефективності сорбції і біосорбції фармацевтичних речовин різної хімічної природи на АВ в рівноважному, кінетичному та динамічному режимах для обґрунтування раціональних умов біосорбційного вилучення ФР на АВ, яке інокульовано адаптованими мікроорганізмами-деструкторами.

### **3. Новизна і найбільш вагомі наукові результати**

До основних наукових здобутків дисертаційної роботи слід віднести: Вперше для оцінки мікробної активності біоплівки на АВ використано показник активності мембранної АТФ-ази, встановлено пряму залежність між активністю АТФ-ази біоплівки та ефективністю вилучення ФР з розчину при біофільтруванні розчину крізь шар відпрацьованого сорбенту. Встановлено, що між зміною вільної енергії адсорбції ФР в рівноважних умовах та константами швидкості адсорбції спостерігається зворотна залежність. Показано, що кінетична активність ФР при адсорбції на АВ зменшується зі збільшенням ліпофільності молекул ФР.

### **4. Практичне значення одержаних результатів:**

Розроблено метод контролю біологічної активності в шарі сорбенту за активністю мембранної АТФ-ази. Показано принципову можливість використання адсорбції, біодеструкції та біосорбції при застосуванні систем очищення води від ФР. При очищенні води від суміші ФР з широким діапазоном молекулярних мас рекомендовано використання двох- та трьохшарових фільтрів на основі переважно мікропористих АВ з підвищеним вмістом супермікро- та мезопор.

### **5. Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій**

Достовірність отриманих в роботі результатів та обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації ґрунтується на достатній сукупності експериментальних даних, які одержані із застосуванням сучасних приладів, їх аналізі в рамках загальноприйнятих підходів і положень фізичної хімії, та відповідним чином статистично оброблених,



дозволили дисертанту зробити висновки щодо закономірностей протікання складного процесу – біофільтрації та біодеградації ФР.

### **6. Зауваження і побажання**

1. Незрозуміло, з яких міркувань вибрано кінетичні моделі адсорбції. Кінетична модель першого порядку дає лінійну залежність в координатах  $\ln C-t$ , а не  $C-t$ , яка характерна для реакцій 0-го порядку, що описують адсорбцію.
2. Модель Редліха - Петерсона поєднує моделі Фрейндліха і Ленгмюра і передбачає, крім еквіпотенціальності поверхні сорбенту, також наявність певного числа адсорбційних центрів з одним і тим же адсорбційним потенціалом, описані моделі широко використовуються, вони не дають ніякої інформації про адсорбційний механізм. Найбільш повну інформацію дає ізотерма Дубініна-Радушкевича, вона є більш загальною, ніж ізотерма Ленгмюра, оскільки вона не передбачає еквіпотенціальності поверхні або сталості адсорбційного потенціалу. Взагалі вона застосовується для того, щоб розрізнити фізичну і хімічну адсорбцію. Однак, для цього потрібно значення  $\epsilon$  - потенціалу Полянї.
3. Чи достатньо для обробки експериментальних даних застосованих програм Shimadzu UV-VIS, Statistica, Excel?
4. Запропоновано контролювати процеси очищення за допомогою АТФ-ази. Це преривний хімічний аналіз. З іншого боку, знешкодження ФР протікає в режимі інтенсивної аерації. Чи можна тут використати метод постійного редокс - контролю середовища?

### **7. Доповіді та публікації**

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 наукових праць, серед них: 5 статей у наукових фахових виданнях; 4 тези доповідей на всеукраїнських та міжнародних науково-практичних конференціях. Якість роботи підтверджена міжнародними публікаціями в журналі «Хімія і технологія води».

Зроблені зауваження та побажання не принижують значення роботи. Дисертація **«Сорбція та біосорбція фармацевтичних речовин на активованому вугіллі для ефективного їх вилучення з води»** є завершеним кваліфікаційним дослідженням в рамках поставлених завдань, яке за актуальністю, науковою новизною, практичним значенням, обсягом та достовірністю експериментальних даних, що проведені на сучасному рівні, та їх інтерпретацією, повністю відповідає вимогам ДАК МОН України п.п 9, 11, 12 Положення про «Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата



хімічних наук, а її автор – Корж Євген Олександрович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека

Офіційний опонент  
доктор хімічних наук  
завідувач відділу хімічного та  
інформаційного аналізу ІЗНХ  
ім. В. Вернадського НАН України

\_\_\_\_\_ К.О. Каздобін

Власноручний підпис К.О. Каздобіна засвідчую:  
Вчений секретар ІЗНХ ім. В. Вернадського НАН України

К.х.н.

\_\_\_\_\_ Л.С. Лисюк

