

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Кравченко Ганни Михайлівни** “**Фотохімічна деструкція фенолу у гумусовмісних водах**”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека

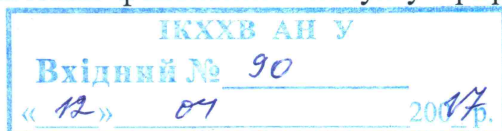
**Актуальність дисертаційної роботи.** Забруднення природного водного середовища фенольними сполуками внаслідок надходження недостатньо очищених стічних вод підприємств хімічної та фармацевтичної промисловості, а також сільського господарства належить до найгостріших проблем охорони довкілля. Накопичення останніх в абіотичних компонентах водних екосистем неприпустиме через їхню високу токсичність для гідробіонтів. Тому завдання, пов’язані з очисткою водних об’єктів від зазначених органічних токсикантів, залишаються надзвичайно актуальними.

Гумусові речовини (ГР), що становлять основу розчинених органічних речовин поверхневих вод, здатні утворювати адукти з органічними ксенобіотиками та істотно впливати на їхні властивості й поведінку в процесах водопідготовки. Структура і амфолітна природа ГР зумовлюють їхню здатність зв’язувати забруднювальні речовини різної природи, впливаючи на рівноважну концентрацію останніх у розчині. Це, в свою чергу, призводить до зміни співвідношення між завислою і розчиненою формами екотоксикантів у бік зростання їхньої розчинності у воді, біодоступності та мобільності, прискорення фотолізу, а також суттєво впливає на результати визначення вмісту органічних сполук класичними методами.

У зв’язку з викладеним вище дисертаційну роботу Кравченко Г.М., присвячену з’ясуванню оптимальних умов фотохімічної деструкції фенолу у гумусовмісних водах, безумовно, слід вважати актуальною і своєчасною. Важливого значення набуває дослідження впливу макрокомпонентів природних вод, зокрема гідрокарбонат-іонів, хлорид-іонів, гумінових (ГК) та фульвокислот (ФК) на фотоліз водних розчинів й утворення при цьому активних форм кисню, які відіграють першочергову роль у процесах очищення природних вод від органічних забруднювальних речовин.

Метою дисертаційної роботи Кравченко Г.М. стало комплексне дослідження взаємодії ГР з леткими з водяною парою фенолами (ЛПФ) та її впливу на фотодеструкцію останніх у водних середовищах. Досліджено процеси, що відбуваються при фотолізі та фотодеструкції фенолу за дії ультрафіолетового випромінювання з урахуванням впливу типових компонентів поверхневих водних середовищ органічної й неорганічної природи. Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також її зв’язком з низкою наукових програм, планів і тем та висвітленням її результатів в публікаціях останніх років і оприлюдненням на наукових конференціях.

**Наукова новизна та практичне значення дисертаційної роботи.** Наукова новизна дисертаційної роботи Кравченко Г.М. полягає у можливості вдосконалення наявних систем водопідготовки та методів аналітичного визначення фенольних сполук у природних водах, а також у кращому розумінні



процесів деструкції фенолу, які відбуваються природним чином у поверхневих водних об'єктах.

- Автором дисертації вперше показано, що ЛПФ у водних гумусовмісних розчинах зв'язуються головним чином з ГР, а не руйнуються внаслідок окисно-відновних процесів, як прийнято було вважати раніше. Результати обробки таких розчинів постійним магнітним полем підтвердили зворотність процесу зв'язування.

- На підставі розрахованих констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами ( $K_{OC}$ ) проведено кількісну оцінку цього процесу. Отримані константи дозволили встановити, що зазначене зв'язування ЛПФ залежить від тривалості контакту, природи та концентрації компонентів у розчині. Максимальне зв'язування фенолів досягається за концентрації ГР 5,0–10,0 мг/дм<sup>3</sup>, що є критичним інтервалом структурних перетворень гумусових кислот.

- Встановлено, що ефективність УФ-деструкції фенолу залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що визначається фізико-хімічними властивостями води та вмістом у ній компонентів як неорганічної, так і органічної природи.

- Показано принципову можливість використання методу динамічного світлорозсіювання та фотолізу води для дослідження процесів асоціації молекул води. Вперше вдалося спостерігати утворення досить стабільних нанометрових кластерів води, про існування яких раніше судили, головним чином, на підставі результатів розрахункових методів.

- На підставі результатів досліджень фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах з'ясовано, що ГР, залежно від їхньої концентрації у розчині, можуть виступати як фотосенсибілізатор, так і інгібітор процесу деструкції фенолу. Це зумовлено поліфункціональністю молекул гумусових кислот, завдяки якій вони виступають як донор активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їхній акцептор.

- Встановлено, що опромінення фенолу вакуумним ультрафіолетом (ВУФ) у водних розчинах призводить до повної його деструкції. Остання відбувається глибше у водопровідній воді порівняно з дистильованою, що зумовлено включенням у цей процес активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-іонів ( $CO_3^{2-}$ ,  $OH$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $NO_2^{\cdot-}$ ,  $^1O_2$ ) як домінуючого сольового компоненту водопровідної води.

Серед вагомих практичних результатів дисертації слід зазначити наступні:

- При визначенні ЛПФ у природних водах необхідно враховувати вплив ГР, що здатні їх зв'язувати. У зв'язку з цим запропоновано використання попередньої обробки водних розчинів постійним магнітним полем при визначенні фенолу у гумусовмісних водах. Показано ефективність використання ФК при концентрації  $\sim 50$  мг/дм<sup>3</sup> як консервантів при зберіганні фенолів у водних розчинах протягом тривалого проміжку часу (21 доба).

- - Запропоновано використання методу динамічного світлорозсіювання та ВУФ-фотолізу для дослідження процесів асоціації води.

- Показано ефективність застосування ВУФ-випромінювання для деструкції фенолу у природних водах. За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель процесу деструкції фенолу за дії ВУФ-випромінювання, що з достатньо високим ступенем точності (83%) дозволяє прогнозувати рівень концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів процесу деструкції (тривалість опромінення, концентрація фенолу).

**Достовірність та обґрунтованість результатів, наведених у дисертації.** Наведені у дисертаційній роботі наукові положення та висновки зроблено на підставі значного масиву експериментальних результатів, одержаних з використанням сучасних та класичних фізико-хімічних методів досліджень. Слід окремо зазначити важливість визначення розмірів кластерів у водних розчинах методом динамічного світлорозсіювання.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на великому обсязі експериментальних досліджень, всебічному аналізі одержаних результатів та апробації роботи на наукових конференціях різного рівня.

**Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях та відповідність змісту автореферату дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи опубліковано здобувачем у 13 наукових роботах, з яких 5 – статті у фахових наукових виданнях та тези 8 наукових доповідей на конференціях. В опублікованих статтях, матеріалах конференцій і тезах доповідей висвітлено основні наукові положення, результати і висновки дисертаційної роботи. Дисертантом особисто проведено експериментальні дослідження й отримано нові наукові результати, що виносяться на захист. Вони свідчать про високу кваліфікацію дисертанта з хімії та екологічної безпеки. Повнота викладу результатів дисертації у наукових фахових виданнях відповідає вимогам ДАК України.

Зміст автореферату достатньо повно та адекватно відображає як науковий напрямок дисертаційної роботи, так і запропонований автором практично важливий підхід до проведення фотохімічної деструкції фенолу у гумусовмісних водах, а також зроблені в роботі висновки.

Дисертаційна робота викладена на 164 сторінках друкованого тексту, включає короткий вступ, 5 розділів, висновки, перелік використаних джерел, що нараховує 242 найменування, та містить 74 рисунки й 13 таблиць.

#### **Оцінка змісту дисертації:**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, задачі дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

**Перший розділ** охоплює аналіз літературних даних стосовно поширення, токсичності, основних джерел надходження та шляхів деструкції фенолу у природному середовищі. Наведено загальний огляд фізико-хімічних властивостей гумусових кислот та їхнього впливу на перебіг фотохімічних процесів у природних водах. Зазначено, що в літературі не приділяється достатньої уваги зв'язуванню водорозчинними ГР летких з водяною парою фенолів, а стосовно їхнього впливу на процес фотохімічної деструкції органічних речовин

зустрічаються суперечливі дані. Наведено огляд методів деструкції органічних речовин за дії УФ-випромінювання. Серед них особливу увагу приділено використанню методів окиснення, які базуються на використанні як окисників вільних радикалів, та обґрунтовано важливість дослідження їхнього впливу на перебіг процесів УФ-деструкції фенолу. На підставі цього сформульовано мету та наукові задачі дисертаційної роботи.

**У другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження, методики експериментів. Наведено методики визначення вмісту ЛПФ у водних розчинах, опис дослідів ультрафіолетової обробки водних розчинів УФ-лампами ДБ-8 та ДРБ-20. Описано метод динамічного світлорозсіювання та представлено типові криві розподілу частинок у водних розчинах, отриманих на приладі Zetasizer ZS.

**Третій розділ** присвячено дослідженню взаємодії ЛПФ з ГР. Наведено результати досліджень визначення фенолів у гумусовмісних водних розчинах екстракційно-фотометричним та флуориметричним методами. Особливу увагу приділено можливості застосування зазначених методів для визначення ЛПФ у гумусовмісних водах. Однозначно встановлено здатність гумусових кислот зв'язувати ЛПФ та їхній вплив на швидкість деструкції останніх, що зумовлює коректність визначення цих забруднювальних речовин аналітичними методами. Серед матеріалу третього розділу варто зазначити розрахунок констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами, які дозволяють провести кількісну оцінку даного процесу та мають практичне значення для проведення аналітичного визначення вмісту фенолів у гумусовмісних пробах. Крім того, у даному розділі наведено дослідження фізико-хімічних властивостей гумусових кислот, які дають можливість пояснити причину максимального зв'язування фенолу ГР саме у концентраційному інтервалі 5–10 мг/дм<sup>3</sup>.

**У четвертому розділі** обговорено результати дослідження впливу фотохімічних процесів та інших фізико-хімічних факторів на деструкцію фенолу у гумусовмісних водах. Проведено порівняння ефективності деструкції фенолу УФ-випромінюванням з довжинами хвиль 254 та 185 нм. При цьому з'ясовано, що використання вакуумного ультрафіолету (185 нм) дозволяє досягти вищого ступеня деструкції фенолу за рахунок включення у процес активних форм кисню. Дисертантом ретельно досліджено вплив основних макрокомпонентів природних вод на їхній фотоліз та утворення активних форм кисню, які забезпечують ефективну деструкцію екотоксикантів. На прикладі пероксиду водню досліджено кінетику утворення активних форм кисню при фотолізі вод з різним сольовим та ізотопним складом. Детально розглянуто вплив типу гідратації неорганічних йонів на структуру води та перебіг її фотолізу. Одержані залежності виходу пероксиду водню, який є продуктом рекомбінації гідроксильних радикалів, показали, що ГР, залежно від їхньої концентрації у розчині, можуть виступати як прекурсори, так і поглиначі  $\cdot\text{OH}$ -радикалів. Це, в свою чергу, може призводити до зростання або зниження швидкості деструкції органічних екотоксикантів у опромінюваних водних розчинах.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню ВУФ-деструкції фенолу та статистичній обробці отриманих експериментальних даних. Значну увагу приділено кінетиці деструкції фенолу за дії ВУФ-опромінення та визначенню

загального органічного вуглецю у розчинах після опромінення. За отриманими даними встановлено багатостадійність проходження процесу деструкції й наведено її ймовірний механізм. Встановлено, що попередня аерація дозволяє підвищити ступінь деструкції фенолу. На думку автора, це пояснюється витрачанням кисню у реакціях з гідратованими електронами при утворенні  $\cdot\text{OH}$ -радикалів. Масив отриманих дисертантом результатів експериментальних досліджень та їхній статистичний аналіз дозволив побудувати точну математичну модель процесу фотохімічної деструкції фенолу, яка дозволяє прогнозувати перебіг процесу та обирати оптимальні вихідні параметри для досягнення бажаних показників якості очищеної води. Наведено перевірку адекватності отриманої моделі та порівняння прогнозованих даних з фактично отриманими.

#### **Зауваження до роботи:**

1. Автором дисертації основну увагу сконцентровано на забрудненні природних поверхневих вод сполуками фенолів за рахунок антропогенного впливу. А чи відомо, які природні джерела надходження цих токсикантів слід розглядати як вагомий чинник забруднення водного середовища і які концентрації фенолів можуть бути внаслідок його прояву?
2. В дисертації нічого не йдеться про результати дослідження молекулярно-масового розподілу використаних гумінових та фульвокислот. Чи наявні якісь дані стосовно впливу молекулярної маси ГК й ФК на константу зв'язування летких з водяною парою фенолів?
3. В дисертації не наведено схему зв'язування фенолу з ГК й ФК та не зазначено функціональні групи, які відповідають за зв'язування розглянутих фенолів. Чи можна ототожнювати зв'язування йонів металів гумусовими речовинами з утворенням адуктів між ГР і органічними сполуками, що забруднюють поверхневі води (феноли, пестициди тощо)?
4. Дисертант в роботі розглянула лише леткі з водяною парою феноли та вплив на їхнє визначення й деструкцію ГР. Чи можна переносити встановлені закономірності на нелеткі представники класу фенолів?
5. Світло з довжиною хвилі 180 нм попадає в смугу поглинання води. Чи має місце ефект фільтра молекулами гумусових кислот для такого світла?
6. В дисертації розглянуто вплив на утворення активних форм кисню гідрокарбонат- та хлорид-йонів. А як впливають катіони-макрокомпоненти водопровідної води, зокрема  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ?
7. С. 75–78. Яка точність вимірювання рН, тобто скільки знаків після коми слід ставити?
8. Зустрічаються невдалі терміни та вираження концентрації:  
с. 14, «... міститься значна кількість йонів міді...», хоча відомо, що в поверхневих водах  $\text{Cu(II)}$  переважно зв'язана в комплекси з розчиненими органічними речовинами; с. 17, 19, «... темпів деструкції фенолу ...», треба «... кінетики деструкції фенолу...»; с. 42 фульвокислоти з леонардиту, а не леорданіту; с. 71, вживається термін «... на протязі 7 діб...», а треба «... протягом 7 діб...»; замість «ділильна воронка» треба «ділильна лійка»; замість «жорсткість води» слід вживати «твердість води», замість «мутність води» – «каламутність води». Твердість і лужність води виражається в ммоль-екв/дм<sup>3</sup>,

а не в мг-екв/дм<sup>3</sup> (застаріле вираження), замість мкМ треба вживати мкмоль/дм<sup>3</sup> (с. 127, 129).

**Висновки.** Наведені зауваження в цілому не знижують позитивного враження від дисертаційної роботи Кравченко Г.М. Вона є завершеною науковою працею, основні наукові положення якої та висновки не викликають сумнівів. В дисертації отримано нові наукові та практичні результати, які важливі, передусім, з екологічних позицій. За обсягом наукових досліджень, змістом, науковим рівнем, актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їхньою достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам ДАК МОН України, п. 11 постанови Кабінету Міністрів України “Порядок присудження наукових ступенів” № 567 (зі змінами) від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Кравченко Ганна Михайлівна – заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент, завідувач відділу гідрохімії Інституту гідробіології НАН України, доктор хімічних наук, професор

П.М. Линник

Підпис П.М. Линника засвідчую:

Вчений секретар Інституту  
канд.біол. наук



Н.В. Майстрова

12 квітня 2017 р.