

Отзыв

Официального оппонента на диссертацию **Яны Станиславовны Ермаковой «Оценка нефтяного загрязнения водной экосистемы Азовского моря с учетом его трансформации и биогенного фона»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08. – Экология (химические науки)

Диссертационная работа Яны Станиславовны Ермаковой посвящена очень важной и актуальной проблеме: исследованию углеводородов (УВ) различного происхождения – антропогенного и природного (биогенного) в водной экосистеме Азовского моря.

Теоретическая и практическая значимость работы очень большая. Прежде всего, автором были рассмотрены методологические аспекты оценки нефтяного загрязнения водных экосистем. Предложен алгоритм оценки нефтяного загрязнения водных экосистем по соотношению УВ с различной устойчивостью к процессам трансформации. Выявлены основные типы распределения УВ в процессе генезиса н-алканов в воде Азовского моря. Вклад биогенных УВ в суммарное содержание УВ автором оценен на основе изучения качественного и количественного состава УВ в липидных фракциях массовых видов фитопланктона в экосистеме Азовского моря.

Все существующие в настоящее время методики определения уровня нефтяного загрязнения водоемов не решают проблему дифференциации антропогенных нефтяных УВ и УВ, входящих в липидную фракцию водных организмов (фито-, зоо- и бактериопланктона). В таком высокопродуктивном (эвтрофном) водоеме как Азовское море содержание УВ биогенного происхождения несомненно высокое, что приводит к завышению результатов определения УВ существующими методами Государственного контроля.

Диссертация Я.С. Ермаковой, посвящённая трансформации нефтяного загрязнения и дифференциации УВ в водной экосистеме Азовского моря, является актуальной и имеет важное научное и практическое значение.

Научная новизна данной работы заключается в том, что автором получены новые данные по содержанию УВ в различных классах фитопланктона, выявлены основные типы распределения УВ в процессе генезиса парафиновых УВ в воде Азовского моря, рассмотрены методологические аспекты оценки нефтяного загрязнения водных экосистем, обусловленные многокомпонентностью и непостоянством состава нефти и нефтепродуктов после поступления в водный объект.

Личный вклад автора в работу В процессе исследовательской работы, для решения поставленных задач Я.С. Ермаковой проделана большая экспериментальная работа, статистически обработаны ее результаты, на основании собранных литературных данных проделан анализ результатов, их обсуждение и сформулированы основные выводы.

Структура работы Диссертационная работа Я.С. Ермаковой построена по традиционному плану. Она состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части и обсуждения результатов (глава 2), выводов и списка

литературы (177 библиографических ссылок), изложена на 139 страницах, содержит 18 таблиц, 38 рисунков и приложение.

Во введении диссертационной работы отражены актуальность и новизна работы, ее практическая значимость, сформулированы цели и задачи.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены состав, свойства и источники поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты, а также влияние нефтяного загрязнения на различные элементы водных экосистем. Отмечено, что сложный состав нефти и нефтепродуктов (более 100 соединений) в водной экосистеме создает серьезные трудности при их анализе. Автором показано, что для определения УВ фракции нефтепродуктов в природной воде в настоящее время используются методы: ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии и люминесцентный. Для отделения мешающих веществ при анализе УВ используют колоночную или тонкослойную хроматографию. Автором сделан вывод, что предпочтительнее использовать тонкослойную хроматографию, которая позволяет учитывать основные групповые компоненты нефти и нефтепродуктов, а выбор методик определения УВ зависит от цели исследования и конкретной ситуации на водном объекте.

Поскольку УВ являются постоянными компонентами органического вещества всех геосфер, то в природных водах присутствуют УВ природного (биогенного) происхождения и антропогенного. Поэтому автор подробно рассматривает источники поступления УВ в водные экосистемы:

- антропогенные УВ (сточные воды, судоходство);
- петрогенные УВ (просачивание из донных осадков);
- автохтонные биогенные УВ (продуцированные планктонными организмами в водную среду);
- аллохтонные биогенные УВ (поступающие с водосбора в результате трансформации органического вещества высших растений).

Автором показано, что в настоящее время влияние антропогенного фактора в поступлении УВ в водную среду является преобладающим. Петрогенные УВ поступают в морские воды в основном из морского дна нефтегазоносных районов. Я.С. Ермаковой сделано квалифицированное обобщение имеющихся данных о содержании липидов в водных организмах. Показано, что фитопланктон в морских и пресных водах является основным поставщиком УВ. В морском фитопланктоне *n*-алканы представлены нечетными углеродными атомами – $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{19}$, $n\text{-C}_{21}$. В бактериопланктоне *n*-алканы могут быть как с четным числом атомов углерода, так и с нечетным. В работе автор подчеркивает, что основной аналитической проблемой дифференциации антропогенных и естественных (биогенных) УВ является отсутствие надежного метода определения биогенных УВ. Многие индивидуальные УВ в гидробионтах имеют тот же состав и строение, что и УВ, входящие в различные нефтяные фракции. По критерию СРІ (Carbon Preference Index) можно только судить о преобладании нефтяных и биогенных УВ в пробе, но не о количественном их содержании. В литературном обзоре автор предлагает определить долю биогенных УВ, используя данные о биомассе фитопланктона в пробе. Биомассу фитопланктона можно рассчитать по концентрации хлорофилла «а» по формуле Г.Г. Винберга (1963). Хлорофилл «а» является общим и преобладающим пигментом во всех классах одноклеточных водорослей. Диссертантом подробно сделана сравнительная характеристика существующих в настоящее время методов определения хлорофилла «а».

Автором показано, что оптимальная модель для извлечения и определения хлорофилла «а» в водоемах различной трофности еще не разработана. В конце обзора автор обосновывает, что целью диссертационной работы является оценка загрязнения водной экосистемы Азовского моря УВ различного происхождения с учетом трансформации нефти и нефтепродуктов, а также количественное определение УВ биогенного происхождения. В соответствии с поставленной целью автором решались задачи:

- анализ методических особенностей определения УВ в воде;
- изучение генезиса УВ в различных частях акватории Азовского моря;
- изучение качественного и количественного состава УВ в липидных фракциях фитопланктона;
- обоснование и разработка методики определения хлорофилла «а» в воде пресных и морских объектов для расчета биомассы фитопланктона;
- оценка загрязненности УВ водной экосистемы Азовского моря и их дифференциация.

В экспериментальной части и обсуждении результатов (глава 2) определены объекты исследования, оборудование, реактивы и материалы, методические особенности определения УВ загрязнения водных объектов. Автор для сравнительной оценки УВ загрязнения, получаемой наиболее распространенными методами анализа – ИК-спектроскопии и люминесценции, проанализировал пробы воды, отобранные в Азовском море в 2016-2018 гг. В этой главе представлены результаты определения УВ в морской воде указанными выше методами. На основании полученных результатов диссертант выявляет 4 основных типа распределения УВ в водной толще:

- если в воде преобладают нечетные n -алканы с n -C₁₅- n -C₁₉, то в воде преобладают биогенные УВ;
- если в воде преобладают четные n -алканы n -C₁₆ – n -C₂₈, то органическое вещество в море в достаточной мере подвергнуто бактериальной деструкции;
- если в воде n -алканы n -C₂₃ – n -C₂₇, то это петрогенные (природные) нефтяные n -алканы;
- если в воде присутствуют четные n -C₁₆ – n -C₁₈ и нечетные n -C₂₃ – n -C₃₁, то природная вода содержит смесь антропогенных и природных УВ.

В подтверждение того, что в воде присутствуют УВ биогенного происхождения, автором проделана большая исследовательская работа по определению качественного и количественного состава индивидуальных УВ в липидных фракциях массовых классов фитопланктона в Азовском море (диатомовых, зеленых, сине-зеленых и динофитовых водорослей) на газовом хроматографе «Кристалл-2000М». Полученные данные о содержании УВ в липидных фракциях одноклеточных водорослей определяют научную новизну работы. Автором показано, что водоросли синтезируют УВ с нечетным числом атомов углерода. Например, в сине-зеленых и зеленых водорослях преобладает n -алкан с n -C₁₇. Основываясь на том, что основным продуцентом биогенных УВ является фитопланктон, автор предлагает в суммарной биомассе фитопланктона определить концентрацию УВ. В работе обоснован методический подход по оценке вклада биогенных УВ в общую сумму УВ в исследуемой экосистеме по биомассе фитопланктона, рассчитываемой по концентрации в нем хлорофилла «а». Описанные

ранее традиционные методы определения хлорофилла «а» довольно трудоемки и имеют много проблем при регистрации аналитического сигнала.

Диссертантом с соавторами разработана оригинальная экстракционно-флуориметрическая методика определения хлорофилла «а» в природных водах без предварительной стадии фильтрации. Метод позволяет регистрировать концентрацию хлорофилла «а» встречающуюся в природных водах различной трофности: от ультраолиготрофных до гипертрофных. Диапазон измеряемых массовых концентраций хлорофилла «а» в этом методе составляет от 0,1 мкг/дм³ до 200 мкг/дм³. Выполненные во 2 главе части 2.5.1.-2.5.2. экспериментальные исследования содержания хлорофилла «а» имеют большую научную новизну и практическое применение. Разработанный метод в настоящее время включен в реестр Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений под шифром ФР 1.31.2019.33562.

Предложенная автором схема анализа нефтяного загрязнения природных вод при проведении экологического мониторинга с учетом трансформации и происхождения УВ имеет большое практическое значение (стр. 88, рис. 32). Схема позволяет определять по содержанию хлорофилла «а» долю биогенных УВ, а по отношению интенсивности поглощения в ИК-области спектра к интенсивности люминесценции – степень трансформации нефтяного загрязнения. По метрологическим характеристикам разработанная экстракционно-флуориметрическая методика определения хлорофилла «а» в природных водах не уступает аттестованным методикам, а во многом и превосходит их, что характеризует практическую значимость работы.

В разделе выводы сформулированы основные результаты проведенных исследований.

По содержанию диссертации имеется несколько замечаний:

1. В названии диссертации, а также по ходу обсуждения полученных результатов неоднократно упоминается трансформация углеводов в водном объекте. Однако, непонятно, какие процессы подразумевает автор под термином «трансформация»: химические, биохимические, физические или захоронение углеводов в донных отложениях.
2. Стр. 46-51. Во второй главе диссертационной работы в таблицах № 5-7 не приведены единицы измерений содержания углеводов методом ИК-спектроскопии и люминесцентным методом.
3. В диссертационной работе не отражено влияние на концентрацию углеводов в морской воде таких абиотических факторов как: температура, рН, концентрация СО₂ и др.
4. Стр. 38-40. Не совсем уместно в диссертации перечислять применяемое вспомогательное оборудование.
5. Стр. 88. В рисунке 32 не указаны единицы измерения частоты в ИК-области спектра.
6. Стр. 5. Во второй задаче исследования «изучение генезиса углеводов в водных объектах Азовского моря» лучше было бы указать не «водные объекты», а «акватория» Азовского моря.

Отмеченные замечания не отражаются на общей высокой оценке работы. Основные результаты, выводы и рекомендации диссертационной работы Я.С. Ермаковой обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Структура и объем

диссертационной работы, выводы, опубликованные соискателем в 6 статьях в журналах, рекомендуемых ВАК, и 4 тезисах докладов в материалах конференций, а также автореферат полностью отражают положения, выносимые на защиту.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Яны Станиславовны Ермаковой на тему «Оценка нефтяного загрязнения водной экосистемы Азовского моря с учетом его трансформации и биогенного фона» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной задачи определения загрязненности водных экосистем углеводородами различного происхождения, и рассмотрена их дифференциация. Диссертационная работа полностью соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Я.С. Ермакова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – Экология (химические науки).

Официальный оппонент,
к.х.н., старший научный сотрудник
Лаборатории гидрохимии и гидрогеологии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
Института водных проблем Севера
Карельского научного центра Российской Академии Наук
(ИВПС КарНЦ РАН)

«7» ноября 2019 г.

Альбина Васильевна Сабылина

проспект Александра Невского, 50
г. Петрозаводск, 185030,
Тел.: 8(8142)57-65-41
E-mail: lgh-ivps@yandex.ru

Подпись к.х.н., А.В. Сабылиной заверяю
Ученый секретарь ИВПС КарНЦ РАН, к.б.н.



Татьяна Ивановна Регеранд