

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Варсегова Ильи Сергеевича «Определение азотсодержащих поверхностно-активных веществ и продуктов их трансформации в воде плавательного бассейна хромато-масс-спектрометрическими методами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия.

Актуальность работы обусловлена широким использованием хлорсодержащих реагентов для дезинфекции воды и сопутствующим риском образования токсичных побочных продуктов, в частности из содержащихся в воде азотсодержащих поверхностно-активных веществ (N-ПАВ). Побочные продукты дезинфекции, образующиеся из N-ПАВ, таких как бензалкония хлорид (БА) и кокаmidопропилбетаин (КАПБ), обладают амфифильными свойствами и потенциальной способностью встраиваться в липидный бислой плазматических мембран клеток, что может повлиять на обменные процессы и нарушить сигнальные функции в них. Автор обоснованно указывает на необходимость комплексного исследования нелетучих и летучих продуктов трансформации N-ПАВ и предлагает комбинированный подход с применением газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

В диссертационном исследовании подробно изучены процессы трансформации азотсодержащих поверхностно-активных веществ – БА и КАПБ – в условиях водной дезинфекции галогенсодержащими реагентами. Соискатель экспериментально подтвердил, что данные соединения, широко используемые в качестве биоцидов и компонентов моющих средств, являются постоянными компонентами воды плавательных бассейнов и выступают прекурсорами для образования широкого спектра ППД.

Диссертационная работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц и 36 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы из 142 наименований. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и 4 тезиса докладов.

В литературном обзоре соискатель справедливо отмечает, что образование потенциально опасных ППД из N-ПАВ, практически не упоминается в литературе,

при этом в подавляющем большинстве подобных работ используют лишь один из хроматографических методов для поиска и идентификации ППД. Таким образом, сформулированная автором цель исследования состояла в комплексной оценке возможностей образования ППД из N-ПАВ и их предварительной идентификации.

Во второй главе – экспериментальной части – традиционно приведены сведения об использованных в работе реактивах, оборудовании, режимах работы. Подробно разобрана схема хлорирования и бромирования воды. Подробно описаны способы извлечения и пробоподготовки перед ГХ-МС и ВЭЖХМС анализами, а также приведена вся необходимая информация для воспроизведения результатов экспериментов.

В третьей главе исследована трансформация БА. Автор с применением методов ВЭЖХ-МСВР и ГХ-МСВР не только обнаружил в воде бассейна исходные гомологи БА (C_{12} и C_{14}) и их монохлорированные производные, но и с помощью нецелевого скрининга идентифицировал принципиально новые классы ППД: кислородсодержащие (гидроксильные, кетонные и дикетонные производные) и смешанные хлоркислородсодержащие продукты. Важно отметить, что на основе кинетических данных модельных экспериментов автор убедительно показал ключевую роль радикальных реакций в процессе трансформации и установил влияние таких факторов, как pH и УФ-излучение, на скорость и направление процессов. Глубокое изучение механизмов превращений позволило соискателю предложить схему образования идентифицированных ППД, а применение комбинации ВЭЖХ-МСВР и ГХ-МСВР обеспечило комплексную характеристику как промежуточных, так и конечных продуктов деградации.

В четвертой главе рассмотрена трансформация КАПБ. Продемонстрирована способность этого ПАВ образовывать при хлорировании ещё более сложный и многочисленный комплекс ППД, включающий моно-, ди- и полихлорированные производные, а также окисленные и хлорированные кислородсодержащие продукты. Соискатель детально изучил кинетику процесса, установив последовательность образования и дальнейшей деградации промежуточных продуктов, и выявил аналогичное влияние pH на скорость реакций. Особого внимания заслуживает успешная апробация результатов модельных экспериментов на реальных объектах – в образцах воды бассейна были обнаружены как следовые

количества исходного КАПБ, так и многие из идентифицированных в модельных растворах ППД.

В пятой главе представлена разработка и валидация высокочувствительной методики определения компонентов КАПБ в воде бассейна, основанная на их предварительном концентрировании методом твёрдофазной экстракции (ТФЭ) с последующим анализом методом ВЭЖХ-МСВР. Автор детально оптимизировал условия пробоподготовки (влияние pH, добавки органического модификатора, состава элюента), что позволило достичь высоких степеней извлечения и снизить пределы обнаружения до уровня ~ 1 нг/л. Предложенная методика была успешно апробирована на реальных образцах, продемонстрировав свою пригодность для контроля следовых количеств КАПБ и его гомологов в воде.

Таким образом, научная новизна проведенного исследования заключается в том, что впервые изучены процессы трансформации бензалкония хлорида и КАПБ, и идентифицированы ключевые побочные продукты дезинфекции (ППД), образующиеся в условиях хлорирования, бромирования и УФ излучения. Также разработан селективный и высокочувствительный метод ВЭЖХ-МС определения КАПБ в воде бассейнов с применением ТФЭ.

Практическая значимость работы состоит в возможности использования предложенной аналитической схемы для мониторинга ППД в объектах окружающей среды и контроля качества воды бассейнов. Результаты исследования могут быть применены для совершенствования систем водоподготовки и оценки экологических рисков. Проведена предварительная оценка уровней содержания обнаруженных в модельных экспериментах ППД в исследованных образцах воды бассейна.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом полученных результатов с использованием современного оборудования, в том числе масс-спектрометрического детектирования высокого разрешения.

К приведенному в диссертационной работе материалу имеется несколько замечаний:

1. В структуре литературного обзора п.1.3.1 «Методы обнаружения и идентификации ППД», вероятно, по ошибке, указан как единственный подраздел

раздела 1.3, который, исходя из его названия, должен быть посвящен исключительно азотсодержащим ПАВ.

2. Не объяснено, почему для ВЭЖХ анализа была выбрана именно пентафторфенильная фаза, а не C8 или C18 сорбент.

3. В части 4.1.3 Продукты глубокой трансформации кокаминопропилбетаина не приведена хроматограмма, и не указано какую ориентировочно долю (не по числу, а по количеству) образующихся продуктов удалось предположительно идентифицировать в таблице 8. Использовались ли индексы удерживания для подтверждения структур при идентификации?

4. Таблица 4, содержащая информацию о «заряженных продуктах» глубокой трансформации бензалкония хлорида, в диссертации неудачно расположена в самом конце раздела – после текста, посвященного ГХ-МС анализу других продуктов его деградации. Неясно, из какой хроматограммы приведены времена удерживания и каким методом анализа получены данные.

5. Эксперименты по бромированию упомянуты лишь в одном положении, выносимом на защиту, хотя полученные в них ценные результаты и наблюдения можно было бы отразить в выводах и учесть при постановке задач работы, так как они вполне соответствуют поставленной цели работы.

6. В тексте диссертации и автореферата присутствуют неверно согласованные предложения, в том числе в пунктах «Актуальность работы» и «Научная новизна диссертационного исследования», а также в названии одного из разделов обсуждения результатов (пятого). Аббревиатуры вводятся в тексте по несколько раз и зачастую не используются.

Приведенные выше замечания не носят принципиальный характер и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Варсегова Ильи Сергеевича «Определение азотсодержащих поверхностно-активных веществ и продуктов их трансформации в воде плавательного бассейна хромато-масс-спектрометрическими методами», по объему выполненных исследований, новизне полученных результатов и практической значимости соответствует требованиям п. 9 "О порядке присуждения

ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"),
утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 г. (в
ред. от 25.01.2024), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени
кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.2. - аналитическая химия.

Доктор химических наук, доцент
кафедры аналитической химии
химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова



Ставрианиди
Андрей Николаевич

Почтовый адрес 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра
аналитической химии
Телефон: +7 (495) 939-22-77
e-mail: stavrianiidi.andrey@analyt.chem.msu.ru

24.11.2025 г.

Подпись Ставрианиди А.Н. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова, д.х.н.
профессор

