

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора Сафаровой Валентины Исаевны
начальника государственного бюджетного учреждения

Республики Башкортостан

Управление государственного аналитического контроля

на диссертационную работу Белых Ларисы Ивановны

«Эколого-аналитическая оценка распределения полициклических
ароматических углеводородов в природных и техногенных системах Южного
Прибайкалья», представленную на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности

03.02.08 – Экология (химические науки)

02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность темы диссертации

Среди загрязняющих веществ, требующих постоянного контроля за их содержанием в объектах окружающей среды, особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Это – большой класс органических соединений, насчитывающий сотни веществ, многие из которых относятся к химическим трансформерам биосферы, поскольку обладают канцерогенными, тератогенными и другими свойствами, опасными для живых организмов. С течением времени канцерогенные факторы могут вызывать глубокие нарушения в биоценозах, причем более сложные, чем действие токсических и мутагенных агентов.

Источниками поступления ПАУ в окружающую среду являются коксохимические, нефтехимические, металлургические и другие предприятия, автотранспорт. Эмиссия ПАУ в биосферу происходит при лесных пожарах, извержениях вулканов и др. Следует отметить, что содержащиеся в природной среде ПАУ могут распределяться между ее компонентами, подвергаясь при этом различного рода изменениям и превращениям с образованием новых химических веществ, в том числе канцерогенов из неканцерогенных предшественников. В связи с этим не ослабевают научный интерес к этим соединениям. Однако, не так много работ, посвященных комплексному исследованию ПАУ в объектах окружающей среды. Этот класс соединений не контролируется предприятиями, поэтому получить общую картину о распространении ПАУ практически невозможно.

Проблема изучения поведения ПАУ в компонентах природной среды значима и для Южного Прибайкалья, которая является частью уникальной Байкальской природной территории и одновременно относится к промышленно-насыщенным регионам. Здесь имеются нефтехимические, химические, строительные, алюминиевый и другие производства, предприятия теплоэнергетики, которые выделяют в экосистемы загрязняющие вещества, в том числе ПАУ. Существенным источником эмиссии ПАУ в окружающую среду является и транспортная система.

Поэтому актуальна оценка загрязненности экосистем ПАУ, исследование взаимодействия биоценозов и ПАУ как онкогенов. Для решения этой задачи необходимо расширение представлений о свойствах веществ в системе «источник загрязнения – атмосфера – почва – вода – растение». При этом особого внимания заслуживает система «среда обитания – растение». Для достоверной оценки поведения ПАУ в сопряженных экосистемах требуются показатели, которые учитывали бы концентрации вещества в геосферах.

Таким образом, диссертационная работа Белых Л.И., посвященная разработке эколого-аналитической оценки распределения полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных системах Южного Прибайкалья, является актуальной.

Научная новизна исследований

Теоретическая значимость исследований состоит в повышении надежности эколого-аналитического контроля содержания ПАУ в природных и техногенных средах. Это позволило получить более точные количественные оценки распределения ПАУ в компонентах экосистем, а также развить экологические и биогеохимические представления о их физико-химических и биологических свойствах в функционировании системы «среда обитания – фитоценозы».

На научной основе развита методология комплексной оценки распределения вещества в системе «источник выделения – среда обитания», с помощью которой получены техногенные нагрузки ПАУ на экосистемы Южного Прибайкалья и установлены зоны канцерогенного загрязнения объектов окружающей среды относительно регионального геохимического фона и гигиенических норм. Результаты изучения источников загрязнения и пространственно-вертикального распределения веществ в почвенно-растительных и водных объектах позволили провести экологическое районирование по содержанию бенз(а)пирена (Б(а)П), ПАУ и ряда элементов (F, As, Zn, Pb, V, Mn, Ni, Fe, Ti).

Получены математические модели зависимости интенсивности линии спектра низкотемпературной люминесценции Б(а)П и фона от химического состава проб, позволившие оптимизировать условия определения Б(а)П и обосновать критерии необходимости учета мешающих примесей. Это позволило автору разработать методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах.

Разработаны подходы, учитывающие содержание вещества в исследуемом объекте, к оценке их распределения в системе «среда обитания – растение». Установлена зависимость эффектов стимулирования и ингибирования различных реакций растений от концентрации Б(а)П.

Эти результаты в основном и определяют **научную новизну** работы.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором разработаны и метрологически аттестованы методики определения Б(а)П в природных и техногенных объектах; даны рекомендации по оптимизации режимов работы канцерогенно опасных технологических

процессов выделения ПАУ в компоненты окружающей среды. Разработан сорбционный способ очистки вод от Б(а)П адсорбентами на основе ϵ -капроамида (защищен патентом РФ).

Получены удельные выбросы ПАУ от сжигания углей Восточной Сибири и дров в малых котельных и домовых печах. На основании этих данных можно установить их вклад в загрязнение атмосферного воздуха городов Южного Прибайкалья.

Результаты работы используются в практической деятельности природоохранных служб Иркутской области: в Иркутском управлении «Центр изучения и контроля загрязнения природной среды»; при государственной экспертизе документов в Ангаро-Байкальском бассейновом водном управлении МПР РФ; в материалах Государственных докладов «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 1996 (2002, 2003, 2007 гг.)»; «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2003 г.»; в «Иркутскэнерго»; в опытно-методической экспедиции ПГО «Иркутскгеология»; при разработке программ по медико-гигиеническим и природоохранным мероприятиям г. Шелехова Иркутской области, о чем представлены подтверждающие документы. Материалы диссертации внедрены в учебный процесс ряда ВУЗов г. Иркутска.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 387 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, библиографического списка использованной литературы из 411 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, включает 45 рисунков, 117 таблиц и приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель работы и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту. Описаны структура и объем работы, сведения об ее апробации и определен личный вклад автора.

В главе 1 «Полициклические ароматические углеводороды в биосфере: свойства, генезис, определение, распределение, региональные проблемы» проведен анализ существующих отечественных и зарубежных источников, где рассмотрены физико-химические и биологические свойства ПАУ; изучены источники их поступления в окружающую среду, методы анализа, отбора проб, а также вопросы их распространения, распределения между компонентами природной среды.

В обзоре литературы рассмотрены экологические проблемы, связанные с поступлением ПАУ в экосистемы, показана необходимость оценки их антропогенного воздействия на экосистемы промышленно-развитых регионов, в частности Южного Прибайкалья. Обоснована актуальность исследования закономерностей взаимосвязи между образованием онкогенов и

их распределением в системе «среда – растение», как определяющий фактор функционирования биосферы и биотического круговорота.

Обзор литературы отличается широтой охвата рассматриваемых проблем. Представленные в обзоре данные используются автором в дальнейшем при обсуждении собственных результатов.

В главе 2 «Разработка методик НТЛ определения бенз(а)пирена в природных и техногенных объектах» приведено описание средств измерений, реактивов и материалов, представлены результаты изучения источников погрешностей определения бенз(а)пирена с помощью метода низкотемпературной люминесценции (НТЛ), методика определения бенз(а)пирена в природных и техногенных объектах, проведены метрологические исследования прецизионности методики выполнения измерений содержания бенз(а)пирена.

Анализ отобранных проб проводили методами низкотемпературной люминесценции, высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии с масс-селективным детектором. Описаны способы математической обработки данных как классическими, так и инновационно-расчетными методами.

В главе даны ссылки на нормативные документы, применяемые при отборе проб и выполнении анализа, в приложениях к разделу представлены сведения об использованных методиках с указанием их метрологических характеристик.

В главе 3 «Изучение источников погрешностей отбора проб при экологическом контроле» предложены и апробированы планы экспериментов для оценки погрешности контроля загрязняющих веществ в почве и содержания бенз(а)пирена в газопылевых выбросах. При этом выделен вклад каждого этапа анализа газопылевых выбросов в погрешность определения бенз(а)пирена, т.е. составляющие погрешности результатов контроля. Для повышения надежности результатов контроля использованы математические модели, на основании которых оптимизировано определение бенз(а)пирена методом низкотемпературной люминесценции, выявлены количественные критерии необходимости устранения мешающих примесей в экстракте, алгоритмы оценивания случайной и систематической погрешностей результатов анализа, оценки погрешности отбора проб и рекомендации по снижению этих величин. Предложена методика оценки максимальных, удельных и валовых выбросов Б(а)П от организованных источников загрязнения.

В главе 4 «Источники выделения ПАУ и их распределение в экосистемах Южного Прибайкалья» дана общая характеристика Южного Прибайкалья, приведено описание природных и техногенных сред. Объектами исследования в работе являлись атмосферный воздух, поверхностные и

подземные воды; почвенный и растительный покров, донные отложения, газопылевые промышленные выбросы.

В этой главе представлены данные о содержании бенз(а)пирена в организованных источниках теплоэнергетики и отопительной системы, которые варьировали в зависимости от способа сжигания и вида топлива, диапазоны содержания ПАУ в источниках алюминиевого, строительного и нефтехимического производств, в выбросах автотранспорта. Выделен вклад различных ПАУ в загрязнение атмосферы. Определены удельные выбросы ПАУ при сжигании угля, мазута и дров, доля Б(а)П в которых зависит от типа источника, вида и марки топлива.

В работе приведены данные о составе, диапазонах концентраций 12 ПАУ в источниках выбросов производства алюминия (электролизного цеха) и их канцерогенной активности. Показано, что основная доля ПАУ в источниках алюминиевого производства приходится на 3,4-ядерные соединения. Предложен метод оценки вклада ПАУ в смолистые вещества. В твердых частицах выбросов, сбросов, твердых отходов наибольшие содержания ПАУ и бенз(а)пирена обнаружены в смолистых веществах источников электролизного цеха, а также в саже от котельных, домовых печей и бензиновых двигателей автомобилей.

Предложен метод косвенной оценки валовых выбросов бенз(а)пирена от в выхлопных газах автомобилей.

Проведена сравнительная оценка источников загрязнения геосфер, показано, что самые высокие концентрации и выбросы Б(а)П характерны для источников электролизного цеха и «теплоисточников» малой мощности, затем следуют асфальтобетонные установки. В этой же главе на примере города Шелехов Иркутской области проведена оценка нагрузки по Б(а)П на промышленные и аграрные города.

В сточных водах максимальное содержание бенз(а)пирена наблюдается при производстве алюминия электролизом и в строительном производстве.

Сравнительная оценка нагрузки бенз(а)пирена в составе выбросов, сбросов и отходов на экосистемы Южного Прибайкалья показала, что наиболее опасным являются производство алюминия и отопительная система «малой» мощности.

Для экосистем Южного Прибайкалья установлены тесные зависимости геохимического и гигиенического состояния природных объектов от техногенного образования ПАУ; отмечены особенности изменения их состава в сопряженных средах; проведено гидро-, агро- и урбозоологическое пространственно-вертикальное районирование по содержанию бенз(а)пирена и других ПАУ, а также элементов F, As, Zn, Pb, Ni, V, Fe, Mn, Ti с выявлением зон геохимических канцерогенных аномалий и опасных уровней загрязнения. Изучены закономерности распределения ПАУ между источником загрязнения и объектами природной среды и выявлены высокие значения корреляции между содержаниями ПАУ. Даны рекомендации по оценке и снижению канцерогенной опасности ПАУ.

В главе 5 «Изучение распределения ПАУ в системе «СРЕДА ОБИТАНИЯ – РАСТЕНИЕ» предложены методические подходы к оценке распределения вещества в системе «среда обитания – растение», учитывающие его концентрации в субстрате (почва, вода).

Получены биогеохимические и кинетические показатели ПАУ, с помощью которых оценено их поглощение, накопление и превращение наземными и водными растениями в зависимости от абиотических и биотических факторов. Показано, что активность ПАУ больше определяется их физико-химическими свойствами, чем видом растения. Обоснован механизм активного включения ПАУ в биотический круговорот на уровне биодоступных природных концентраций с предельным накоплением и превращением их в техногенных средах. Изучено распределения ПАУ в системе «вода – гидробионты», которое представляет собой активное поглощение, накопление, биохимическое окисление гидрофитами в зависимости от вида растений и природы соединений.

Проведена оценка интенсивности распределения ПАУ и химических элементов в системе «почва – растение». Проведена оценка природных (фоновых) содержаний бенз(а)пирена в литосфере и живом веществе, на основании этих данных рассчитаны коэффициенты биофильности, биотичности, подвижности.

Достоверность основных результатов и выводов

Степень достоверности результатов не вызывает сомнения, так как она обеспечена применением современных методов физико-химического анализа и аттестованных методик анализа, а также методов статистической обработки массива экспериментальных данных. Испытания опытных образцов проведены в аккредитованной «Межвузовской региональной лаборатории экологических исследований Иркутского государственного университета».

Основные материалы диссертационной работы апробированы в печати и обсуждены на научно-практических конференциях различного уровня, опубликованы в более 80 работах, в том числе 37 – в зарубежных и российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, двух монографиях и четырех учебных пособиях (в соавторстве).

Представленные автором **выводы** по диссертационной работе в полной мере отражают выполнение диссертантом задач исследования и вполне обоснованы. Полученные экспериментальные данные и сделанные на их основе выводы в диссертации Белых Л.И. являются новыми и оригинальными и представляют как научный, так и практический интерес. Автореферат в целом отражает основное содержание диссертации.

Рукопись диссертации хорошо структурирована и оформлена.

Проделанная автором работа заслуживает безусловного внимания, полезна с теоретической, методической и практической точек зрения. Актуальность, научная новизна и практическая значимость работы Белых Л.И. несомненны. Результаты диссертации, обоснованные на современном научном уровне, представляют собой законченное научное исследование.

К диссертационной работе имеется ряд вопросов, замечаний и пожеланий

Несмотря на общее благоприятное впечатление от оппонируемой работы при ее внимательном изучении возникает ряд вопросов, замечаний и пожеланий к автору:

1. В таблице 1.3 сведены данные из различных литературных источников о канцерогенном действии ПАУ и других их свойствах, которые затем использовались при расчете канцерогенной активности этих соединений. Затруднительно по представленным данным оценить, как осуществлялся расчет коэффициентов канцерогенной активности, поскольку некоторые соединения не обладают такими свойствами.
2. При исследовании фитоактивности бенз(а)пирена необходимо было обеспечить чистоту эксперимента по определению его биологической эффективности. Известно, что сначала проявляется стимулирующий эффект, а затем ингибирующий. Поэтому судить о стимулирующем действии бенз(а)пирена в составе гуматов сложно, поскольку эти вещества способствуют ускорению роста растений.
3. В тексте диссертационной работы встречаются теоретические обсуждения, которые не вызывают особых сомнений, хотя и не подтверждены экспериментальными данными (с. 153, 155).
4. На рисунке 4.2 (с. 154) приводятся значения температур не выше 250 °С, а в подрисуночной надписи упоминается процесс горения угля в домовомой печи. Затруднительно оценить приведенные результаты, поскольку при таких низких температурах горение не происходит.
5. Некорректно сравнивать показатели предельного накопления бенз(а)пирена в условиях разной степени загрязненности атмосферного воздуха и почвы листьями разных растений (картофель, клен, тополь, тыква), поскольку аккумулярующая способность их может отличаться.
6. В тексте диссертации присутствуют опечатки (с. 22, 26, 29, 30, 73, 80, 128, 132, 150).
7. Отсутствует список сокращений.

Заключение

Сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общей высокой оценки работы.

Работа Л.И. Белых ориентирована на создание эколого-аналитической оценки распределения ПАУ в компонентах природной среды и техногенных системах и включает методики определения бенз(а)пирена в природных и техногенных объектах, оценку погрешностей отбора проб при экологическом контроле, биогеохимические показатели распределения и превращения вещества в основной системе функционирования биосферы «среда обитания – растение» с учетом степени антропогенной нагрузки, что является основой, необходимой для создания алгоритма по предотвращению загрязнения окружающей среды и обеспечения минимизации воздействия химического загрязнения на объекты экосистем.

Диссертация Белых Л.И. представляет собой самостоятельное, законченное научное исследование, в котором решена проблема оценки распределения ПАУ в экосистемах и источниках их загрязнения Южного Прибайкалья, и полностью соответствует п. 9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842.

На основании этого можно констатировать, что работа Л.И. Белых обосновано представлена по двум специальностям и полностью соответствует: паспорту специальности 03.02.08 - Экология по отрасли - химические науки (исследования физико-химических аспектов оценки и регулирования антропогенного воздействия на живую природу; разработка методов анализа и решений, обеспечивающих предотвращение загрязнения природной среды и минимизацию воздействия химических производств на окружающие экосистемы); паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия по отрасли - химические науки (4 - Методическое обеспечение химического анализа; 6 - Метрологическое обеспечение химического анализа).

Автор диссертационной работы Белых Лариса Ивановна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 03.02.08 - Экология (химические науки), 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки).

Начальник Государственного бюджетного учреждения
Республики Башкортостан

Управление государственного аналитического контроля

Доктор химических наук,

профессор по кафедре

аналитической химии

Почтовый адрес:

450104, Россия, РБ, г. Уфа, Ул. Российская, 21

Телефон: +7 (347) 284-73-345

Адрес электронной почты: ugak@ufanet.ru

Сафарова Валентина Исаевна

Специальность, по которой защищена ученая степень:

03.00.16 - Экология (химические науки)



Сафарова Валентина Исаевна

Подпись профессора Сафаровой Валентины Исаевны
Завсряю.

Начальник отдела кадрового обеспечения

и делопроизводства ГБУ РБ УГАК

Гурина А.И.

10.09.2015 г.

