

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Л.И.Белых «Эколого-аналитическая оценка распределения полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных системах Южного Прибайкалья», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 03.02.08–экология и 02.00.02–аналитическая химия

Актуальность исследования. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются важным компонентом окружающей среды, несмотря на их относительно низкое содержание. Это связано с высокой биологической активностью и химической устойчивостью большинства ПАУ. Экологический мониторинг ПАУ позволяет получать ценную информацию о состоянии биосферы и степени ее загрязнения (Ф.Я. Ровинский). Однако целостная и научно обоснованная система мониторинга ПАУ пока что не создана; ее нет не только в России, но и в других странах. Десятилетиями тянутся вялые дискуссии о принципах отбора индикаторных соединений, нормативах содержания ПАУ в объектах окружающей среды и оптимальных способах определения ПАУ. Новые исследования в этой области проводятся бессистемно и, зачастую, с использованием неаттестованных методик. Сегодня в распоряжении экологов имеется немало данных по содержанию ПАУ в объектах окружающей среды, но эти данные весьма противоречивы, на их основе трудно выявить какие-либо фундаментальные закономерности. Это относится и к закономерностям распределения ПАУ в системах «источник загрязнения – атмосфера – вода – растение». Установление таких закономерностей и оценку антропогенного воздействия ПАУ на экосистемы (в рамках региона) диссертант рассматривает в качестве основной цели своих исследований. Достижение этой цели позволило бы прогнозировать и целенаправленно регулировать содержание ПАУ в объектах окружающей среды, с учетом объема и характера техногенных выбросов, а также особенностей региона. Научная и практическая значимость соответствующих прогнозов и рекомендаций очевидна. Таким образом, *тематика диссертационного исследования актуальна как в фундаментальном, так и в прикладном отношении.*

Соответствие научным специальностям. Как указано в паспорте научной специальности 03.02.08 – Экология (химические науки), содержанием диссертационной работы должны быть «исследования физико-химических аспектов оценки и регулирования антропогенного воздействия на живую природу, а также разработка методов анализа и технологических решений, обеспечивающих предотвращение загрязнения природной среды и минимизацию воздействия химических производств на окружающие экосистемы». Реальное содержание и цель диссертационной работы Л.И.Белых полностью отвечают этой формулировке.

Достижение намеченной цели потребовало решения ряда химико-аналитических задач, связанных с методико-метрологическим обеспечением экологических исследований. В частности, диссертант должен был: 1) подобрать или

разработать методики, пригодные для массового определения бенз[а]пирена (БаП) в природных и техногенных объектах; 2) метрологически корректно оценить точность этих методик; 3) изучить их «бюджет неопределенности», то есть выявить источники погрешностей на каждой стадии анализа, включая пробоотбор, и сопоставить их вклады в общую погрешность результатов анализа. Перечисленные задачи соответствуют научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (см. пункты 4, 6, 7 и 12 паспорта этой специальности). Успешное решение химико-аналитических задач обеспечило возможность достижения основной (преимущественно экологической) цели диссертационной работы.

Учитывая вышеизложенное, *следует согласиться с представлением диссертационной работы Л.И.Белых к защите сразу по двум научным специальностям (03.02.08 и 02.00.02). Правильно и то, что специальность 03.02.08 поставлена на первое место. Это отвечает как цели и названию работы, так и структуре публикаций диссертанта (в рецензируемых журналах экологического профиля Л.И. Белых опубликовала 29, а в химико-аналитических журналах – 8 статей). Обе составляющие диссертационной работы (экологическая и химико-аналитическая) удачно дополняют друг друга, составляя единое целое.*

Общая характеристика работы. Диссертационная работа представлена на рецензию в виде рукописи объемом 356 страниц (без учета приложений). Она включает введение и пять глав. Структура диссертационной работы логична и довольно традиционна. Первая глава (45 стр.) является обзором научной литературы по свойствам и методам определения ПАУ. Большое внимание автор уделяет процессам циркуляции ПАУ в окружающей среде (раздел 1.4). С моей точки зрения, литобзор достаточно полон, отражает новые достижения в этой области и объективно их освещает. В конце главы сформулированы задачи данного исследования. Замечаний по этой главе нет.

Главы 2 и 3 (суммарно 82 страницы) посвящены изучению источников погрешностей и разработке методик определения БаП в объектах окружающей среды. Налицо оригинальный подход диссертанта к решаемой задаче. А именно, в отличие от других исследователей, Л.И.Белых обращает основное внимание не на измерение сигнала, а на пробоотбор и пробоподготовку. Диссертант получил в этой области весьма интересные результаты. Содержание 2 и 3 глав будет более детально рассмотрено в отдельном разделе рецензии, по этим главам есть замечания.

Главы 4 и 5 (суммарно 163 страницы) содержат результаты экологических исследований, то есть несут основную смысловую нагрузку. Приведены и сопоставлены результаты множества анализов техногенных выбросов (сбросов, отходов) и объектов окружающей среды в Южном Прибайкалье. Соответствующие исследования проводились в течение двух десятилетий под руководством или при непосредственном участии диссертанта. Объем проведенного эксперимента исключительно велик, что благоприятно сказалось на обоснованности выводов. Полученные данные хорошо обобщены и убедительно интерпретированы. Результаты об-

суждаются на высоком теоретическом уровне. По содержанию 4 и 5 глав замечаний нет, но есть вопрос. *Какие из установленных закономерностей, описывающих распределение ПАУ в объектах окружающей среды, специфичны именно для Южного Прибайкалья? И наоборот, какие из установленных диссертантом закономерностей можно считать общими, характерными и для других регионов, то есть имеющими глобальный характер?*

В «Заключении» кратко перечислены основные результаты проведенного исследования, сформулированы выводы. Однако полученные диссертантом результаты не сопоставлены с выводами других исследователей. В других разделах диссертации такие сопоставления делаются (с.187, с.191 и др.), но в целом диссертант уделяет этому вопросу недостаточное внимание (**замечание № 1**). К сожалению, в «Заключении» не намечены и перспективные области дальнейших исследований в данной области науки (**замечание № 2**). Недостатки общего «Заключения» смягчает лишь наличие развернутых «Заключений» в каждой из глав.

Список литературы содержит 411 ссылок и оформлен в соответствии с действующим ГОСТом. Оформление диссертации и автореферата в целом не вызывает замечаний, хотя встречаются отдельные неудачные выражения и опечатки.

Объекты исследования. В качестве индикатора группы канцерогенных ПАУ диссертант использовал БаП. Этот подход для российских исследователей является традиционным и не вызывает возражений, хотя БаП – не самый распространенный, не самый устойчивый и, по некоторым зарубежным данным, даже не самый опасный из всех ПАУ, присутствующих в техногенных выбросах. «Преимуществами» БаП являются высокая чувствительность его определения методом НТЛ и наличие утвержденных в РФ на отраслевом уровне методик его определения в объектах окружающей среды. Поэтому БаП - наиболее изученное соединение из приблизительно двухсот индивидуальных ПАУ, попадающих в окружающую среду. Это облегчало интерпретацию результатов проведенного эксперимента.

Кроме громадного массива достоверных данных по содержанию БаП, для некоторых объектов в диссертации приведены результаты определения 11 других ПАУ (примером может быть рис. 4.15). Эти результаты получены не методом низкотемпературной люминесценции (НТЛ), а методом ВЭЖХ. Однако методики хроматографического определения индивидуальных ПАУ в диссертации описаны слишком лаконично (с.63), их метрологические характеристики (в частности, коэффициенты вариации и пределы определения) не указаны. В разделе 4.1.5 «Методы и методики анализа» нет ссылок на оригинальные статьи разработчиков вышеуказанных методик. Поэтому оценить достоверность приводимых диссертантом данных по содержанию индивидуальных ПАУ (кроме БаП) в объектах окружающей среды не представляется возможным. Считаю, что это наиболее серьезный недостаток рецензируемой работы. Диссертанту следовало либо детально обосновать и охарактеризовать ВЭЖХ-методики (как это сделано для методик определения БаП методом НТЛ), либо исключить данные, полученные по этим

методикам, тем более, что эти данные составляют лишь небольшую часть диссертационной работы (замечание № 3). Вероятно, название «Эколого-аналитическая оценка распределения бенз[а]пирена в природных и техногенных системах Южного Прибайкалья» лучше соответствовало бы реальному содержанию диссертационной работы, чем нынешнее, в котором идет речь обо всех ПАУ.

Исследованные природные и техногенные объекты многочисленны, все они достаточно полно и правильно охарактеризованы в диссертации. Диссертантом детально изучены: а) выбросы, сбросы и твердые частицы, относящиеся к приоритетным производствам, отопительной и транспортной системам региона; б) воды и донные отложения озера Байкал, реки Ангара и др., в) почвы Южного Прибайкалья (глава 4). Наибольшее внимание уделено растениям разного вида (глава 5). В общей сложности речь идет о сотнях объектов и нескольких тысячах выполненных анализов. Объем и тщательность эксперимента вызывают глубокое уважение.

Методы исследования. В качестве основного способа определения БаП диссертант выбрал метод низкотемпературной люминесценции (НТЛ). Этот метод хорошо известен и давно применяется в экологическом мониторинге для обнаружения и определения БаП и других ПАУ. Иногда НТЛ считают устаревшим методом, с чем я не согласен. Нельзя объявлять какой-либо метод устаревшим только потому, что в связи с появлением конкурирующих методов число публикаций в соответствующей области снижается, это грубая методологическая ошибка! Методом НТЛ БаП определяют без отделения и идентификации других ПАУ, что упрощает и ускоряет анализ любых объектов. Конечно, конкурирующие методы (ГЖХ-МС и ВЭЖХ-МС) имеют свои преимущества. В частности, они позволяют определять следы органических веществ, имеющих низкий (или нулевой) квантовый выход люминесценции. Но это не снижает ценность НТЛ как экспрессного и высокочувствительного метода определения веществ с высоким выходом люминесценции, в частности, БаП. Что же касается точности определения, то, как показано диссертантом, основной вклад в общую неопределенность результатов люминесцентного определения БаП вносит стадия пробоотбора, которая не зависит от способа измерения аналитического сигнала. Полагаю, что методы НТЛ, ВЭЖХ и ГЖХ хорошо дополняют друг друга. Диссертант использовал ВЭЖХ и ГЖХ-МС в качестве референтных методов, проверяя с их помощью данные, полученные методом НТЛ. Это представляется правильным и логичным.

Основной метод исследования, использованный диссертантом в «экологической» части работы, – оценка распределения БаП в изучаемых экосистемах с помощью биогеохимических коэффициентов. Накопление БаП различными растениями с учетом его содержания в почве Л.И.Белых аппроксимирует кривыми, аналогичными изотермам адсорбции. Вид кривых зависит не только от типа почвы и вида растения, но даже от того, какая часть и орган растения (древесина, кора, хвоя и т.п.) отправлена на анализ. Тот же методический подход использован для оценки накопления БаП, поступающего в растения из других источников; этот подход

представляется правильным и весьма информативным. Формируя базу данных по биогеохимическим коэффициентам, характеризующим процессы межфазного распределения БАП, диссертант проводит корректную статистическую обработку данных, что выгодно отличает рецензируемую работу от многих других исследований в области экологии. Несмотря на высокие коэффициенты вариации, различия биогеохимических коэффициентов для разных объектов исследования статистически значимы. Данные по накоплению БАП и других ПАУ при разном уровне загрязнения окружающей среды важны для установления механизма их накопления, при этом, как показано в главе 5, необходимо учитывать физико-химические свойства индивидуальных ПАУ. Очевидно, соответствующие исследования надо продолжать, здесь явно требуется проведение широкомасштабного активного эксперимента с применением содержательных математических моделей.

Обоснованность научных положений, вынесенных на защиту. На защиту вынесено 7 научных положений. Они оригинальны, не очевидны, основаны на достоверных экспериментальных данных, приведенных в соответствующих разделах диссертационной работы. В целом эти положения отвечают заявленным целям и задачам работы, не вызывая серьезных возражений. Вместе с тем *положение 3 неточно сформулировано*: техногенные нагрузки на экосистемы Южного Прибайкалья, создаваемые за счет выбросов БАП и других ПАУ, объективно существуют, их действительная величина не зависит от проведенных диссертантом исследований. Очевидно, «выносить на защиту» нагрузки нельзя, так же, как нельзя «выносить на защиту» озеро Байкал или полициклические ароматические углеводороды! Зато можно и нужно защищать *полученные диссертантом оценки этих нагрузок (замечание 4)*. Неточность допущена и в формулировке *положения 1*. Чтобы вынести на защиту некоторые *оптимальные условия анализа*, надо сопоставить по заранее выбранным критериям результаты анализа одних и тех же объектов, полученные в самых разных условиях. Но такого сопоставления в тексте диссертации нет. Выносить на защиту в этом случае можно условия проведения анализа, *рекомендуемые* исследователем, не называя их оптимальными. При этом следовало бы уточнить, о каких именно условиях идет речь (*замечание 5*).

Оригинальность и значимость результатов химико-аналитических исследований диссертанта. Автор данной рецензии – химик-аналитик, в течение многих лет развивавший люминесцентно-спектральные методы определения ПАУ. Поэтому результаты аналитических исследований, изложенные в главах 2 и 3 докторской диссертации Л.И.Белых, представляли для меня наибольший интерес.

Прежде всего, возникает вопрос: правильно ли поступил диссертант, выбрав для определения БАП упрощенный вариант метода НТЛ. Сигналы БАП регистрировались с помощью спектральных приборов с низким разрешением, это существенно снизило чувствительность и селективность разработанных диссертантом методик по сравнению с методиками, которые ранее предлагали другие аналитики (А.Я.Хесина, В.И.Вершинин, У.Э.Кирсо и др.), применявшие более сложные при-

боры. Тем не менее, мне представляется, что выбор, сделанный диссертантом, правилен. Используемые Л.И.Белых приборы соответствуют решаемым задачам. Выбор оборудования определяется уровнем антропогенного загрязнения окружающей среды в изучаемом регионе, а этот уровень довольно высок. С другой стороны, выбор приборов отвечает возможностям тысяч отечественных контрольно-аналитических лабораторий экологического профиля. Увы, для наших контрольно-аналитических лабораторий еще долго не будут доступны приборы с высоким спектральным (A.Colmsjo) или временным (J.D.Winefordner) разрешением сигналов; а тем более – с замораживанием пробы при гелиевых температурах (Р.И.Персонов). С помощью упрощенной, массово выпускаемой и относительно недорогой спектральной аппаратуры («Флюорат», «Hitachi», «Fluoricord» и т.п.) можно достаточно точно определять БАП в водах, почвах и других объектах на установленных в РФ уровнях ПДК. Это было показано еще Т.А.Алексеевой и Т.А. Теплицкой, также работавших с упрощенной аппаратурой, и теперь подтверждено диссертантом. Полагаю, что следовало подтвердить эту возможность, сопоставив пределы определения БАП по разработанным Л.И.Белых методикам, коэффициенты концентрирования БАП, реальные содержания БАП в исследуемых объектах и значения ПДК этого канцерогена. В тексте диссертации соответствующие расчеты не приведены (**замечание 6**).

Оригинальность новых методик определения БАП связана не столько с техникой измерения сигнала и способом расчета результатов анализа, сколько с операциями пробоотбора и пробоподготовки, которыми предшественники Л.И.Белых (в том числе автор данной рецензии!) занимались куда меньше, чем финальными стадиями анализа. Диссертантом впервые установлены критерии, позволяющие заранее выбирать способ пробоподготовки (с очисткой экстракта методом ТСХ или без этой операции). Доказано, что осторожное упаривание экстракта при пониженном давлении не приводит к существенным потерям БАП. Предложен алгоритм введения поправки, снижающей влияние бенз(к)флуорантена на сигнал БАП. Разработанные методики анализа различных объектов прошли аттестацию и переданы в контрольно-аналитические лаборатории экологического профиля.

Вторая аналитическая задача, которую решил диссертант, с моей точки зрения, гораздо сложнее, чем разработка новых методик. Речь идет об исследовании источников и оценке уровня случайных и систематических погрешностей, возникающих на разных стадиях анализа реальных объектов. Необходимо отметить, что метрологические аспекты спектрофлуориметрического анализа неразделенных смесей ПАУ ранее были изучены совершенно недостаточно. Погрешностям пробоотбора при определении БАП посвящена целая глава диссертации (глава 3). Установлено, что обычные способы оценки погрешностей и их составляющих при определении ПАУ применимы далеко не всегда. Этому препятствует невозможность повторного пробоотбора такой же пробы и/или отсутствие адекватных стандартных образцов состава. Поэтому перед диссертантом встала третья, еще более сложная аналитическая задача – разработка нетрадиционных алгоритмов оценки слу-

чайных и систематических погрешностей количественного химического анализа. Такие алгоритмы, созданные А.Н. Смагуновой и Л.И.Белых, получили широкую известность у российских аналитиков. Сегодня они широко применяются в ходе метрологической аттестации методик количественного химического анализа, хотя еще не вошли в нормативные документы. В своих исследованиях химики-аналитики Омского госуниверситета также учитывают метрологические рекомендации, изложенные в статьях Л.И.Белых и ее соавторов в журнале «Заводская лаборатория».

Несмотря на общую положительную оценку химико-аналитической составляющей данной диссертационной работы, необходимо сделать еще одно частное замечание. Диссертант рекомендует рассчитывать содержание БаП в неочищенных экстрактах, вводя поправку на наложение сигнала бенз(к)флуорантена. Однако входящий в формулу 2.29 эмпирический коэффициент может меняться в зависимости от общего содержания этих соединений, от соотношения их концентраций и даже от содержания третьих компонентов. В диссертации Л.И.Белых не приведены экспериментальные данные, свидетельствующие, что этот коэффициент в любых условиях равен 0,2, нет и ссылок на соответствующие статьи других авторов. Зато в литературе неоднократно отмечалось, что при одних и тех же концентрациях разных ПАУ соотношение их сигналов может меняться под действием вышеуказанных факторов (Ю.Н.Смирнов, 1990). Поэтому формула 2.29 представляется сомнительной или, по крайней мере, применимой лишь в некоторых случаях, но тогда диссертант должен был их указать (замечание 7).

Заключение. Тщательное изучение диссертационной работы и ряда публикаций Л.И.Белых позволяет сделать следующие выводы:

1. Рецензируемая диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и является завершенным научным исследованием. Содержание работы соответствует специальностям 03.02.08 и 02.00.02. Работа оригинальна, имеет внутреннее единство, цель работы достигнута. Не вызывает сомнений личный вклад диссертанта в достижение цели. Положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в целом оригинальны, хорошо обоснованы и соответствуют экспериментальным данным. Вышеизложенные замечания рецензента не меняют общую высокую оценку работы Л.И.Белых.

2. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов и не включают данные, запрещенные к публикации в открытой печати. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в виде 2 монографий (в соавторстве), 2 патентов и 37 статей в рецензируемых журналах. Подавляющее большинство этих журналов включено в перечень ВАК. Результаты работы доложены на представительных научных конфе-

ренциях. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.

3. Диссертантом проведен объемный и логично спланированный эксперимент, в ходе которого установлен целый ряд новых фактов и закономерностей, относящихся к распределению БаП в экосистемах Южного Прибайкалья, его воздействию на фитоценозы и методическому обеспечению соответствующих исследований. Представленные в диссертации экспериментальные данные представляются достоверными и правильно интерпретированными.

4. Результаты проведенных исследований имеют преимущественно теоретический характер. Вместе с тем работа Л.И.Белых имеет и практическое значение. А именно, разработанные методики определения БаП в природных и техногенных объектах могут найти широкое применение в научно-исследовательских и контрольно-аналитических лабораториях природоохранного профиля. Разработанные методики апробированы в практике экологического мониторинга, что подтверждено актами. Рекомендации экологического характера могут быть использованы для снижения выбросов БаП в окружающую среду.

5. Целесообразно дальнейшее развитие данного научного направления в следующих аспектах:

- дальнейшее изучение и устранение влияния разных органических соединений на аналитический сигнал БаП. Полагаю, на основании исследований Л.И.Белых может быть создан проект нового ГОСТа, регламентирующего методики люминесцентно-спектрального определения БаП в объектах окружающей среды.
- создание, изучение и метрологическая аттестация НТЛ-методик определения других приоритетных ПАУ в объектах окружающей среды;
- детальное изучение процессов трансформации ПАУ в разных экосистемах;
- выявление общих (для разных регионов и разных ПАУ) закономерностей накопления и трансформации ПАУ в экосистемах разного типа.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Л.И. Белых является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и даны практические рекомендации, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области экологии и аналитической химии. Диссертация Л.И.Белых полностью соответствует критериям, изложенным в пункте 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением № 842 правительства РФ от 24 сентября 2013 г., с учетом изменений, введенных постановлени-

