

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**  
**о диссертационной работе Котовой Валентины Евгеньевны**  
**«Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях**  
**методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**  
**со спектрофлуориметрическим детектированием»,**  
**представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук**  
**по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.**

**Оценка актуальности темы диссертационной работы**

Среди большого количества различных компонентов нефтепродуктов наибольшую опасность для живых организмов представляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Эти вещества вследствие высокой канцерогенной и мутагенной активности, а также распространенности, стабильности и миграционной способности входят в перечень приоритетных веществ, включенных в отечественные и зарубежные программы мониторинговых наблюдений за состоянием объектов окружающей среды.

В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию загрязнения донных отложений, состояние которых в значительной мере определяет степень загрязнения водных объектов. Донные отложения исследуемых участков водных объектов являются более информативным объектом исследований, чем водная среда, так как химический состав донных отложений несет информацию как о природной, так и о техногенной составляющей загрязнения в течение более длительного периода времени, чем постоянно перемещающиеся водные массы.

Из-за сложности определения многочисленных ПАУ, присутствующих в окружающей среде, контроль за этими опасными соединениями часто ограничивается только наиболее широко распространенным, обладающим наиболее высокой канцерогенной активностью – бенз(а)пиреном, принятым в качестве индикатора на эту группу соединений. Однако из-за невысокой стабильности бенз(а)пирена и относительно низкого его содержания в источниках эмиссии, оценка загрязнения водных объектов полиаренами только по содержанию бенз(а)пирена приведет к ошибочным выводам.

Разнообразие, сложность состава ПАУ, низкий уровень их концентраций в анализируемых объектах и специфические особенности поведения при попадании в воду, почву и донные отложения существенно затрудняют их идентификацию и количественный анализ и требуют применения высокочувствительных и селективных методов определения в комплексе с эффективными способами извлечения и концентрирования.

Диссертационная работа В.Е. Котовой посвящена решению **актуальной задачи** современной аналитической химии – разработке высокочувствительной

методики определения приоритетных ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

**Научная новизна** диссертационной работы В.Е. Котовой заключается в:

- выборе условий количественного выделения компонентов нефтепродуктов из донных отложений различного гранулометрического состава (состав экстрагентов, способы проведения экстракции);

- обосновании варианта количественного разделения и выделения фракций алифатических углеводородов и ПАУ методом микроколоночной хроматографии на силикагеле в широких интервалах содержаний аналитов;

- разработке способа определения 15 приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием при градиентном элюировании, позволяющем регистрировать каждое соединение с максимальным аналитическим откликом.

**Практическая значимость** диссертации состоит в разработке и аттестации методики определения приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием в виде руководящего документа РД 52.24.537-2019, получении патента на способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях (Патент РФ № 2646402), внедрении запатентованного способа и разработанной методики в деятельность подразделений государственной сети наблюдений Росгидромета при проведении мониторинга поверхностных вод суши.

Вышесказанное определяет актуальность темы исследования, а также научную и практическую значимость представленного диссертационного исследования.

#### **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа В.Е. Котовой содержит все обязательные компоненты кандидатской диссертации и состоит из введения, 5 глав, порядок следования которых отражает логику выполненного исследования, выводов, списка цитируемой литературы из 189 наименований российских и зарубежных авторов, причем количество последних преобладает, 13 приложений. Работа изложена на 179 страницах, содержит 42 рисунка, 35 таблиц.

Во **введении** приведены обоснование актуальности выбранной темы исследования, положения, составляющие новизну и практическую значимость, а также положения, представляемые на защиту. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов.

В **первой главе** представлен критический обзор литературных данных, в котором структурирован обсуждаемый материал. Отдельные разделы посвящены физико-химическим и токсикологическим свойствам ПАУ, особенностям нормирования нефтепродуктов в целом и отдельно группы ПАУ в различных объектах окружающей среды в России и ряде стран. Особое внимание уделено областям применения, источникам поступления ПАУ в окружающую среду, а



также способам идентификации источников поступления групп компонентов нефтепродуктов в различные объекты. В работе охарактеризованы существующие методы определения нефтепродуктов, а также алифатических углеводородов и ПАУ в донных отложениях. Подробно рассмотрены различные варианты проведения стадий анализа при определении аналитов.

Во **второй главе** представлены данные об объектах исследования, используемых приборах и оборудовании.

**Третья глава** посвящена разработке методики определения приоритетных ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием. Для достижения максимального извлечения аналитов из донных отложений предложено использование экстрагента, содержащего смесь нескольких органических растворителей и обоснованы их функции. Проведены эксперименты по оценке степени извлечения компонентов нефтепродуктов из донных отложений с помощью различных способов экстракции (механическое перемешивание, ультразвуковая обработка и экстракция в аппарате Сокслета). Обоснован выбор экстракции на механическом встряхивателе, как наиболее эффективном и доступном для практической реализации способом.

Для устранения влияния мешающих соэкстрагирующихся веществ и разделения экстрактов на фракции двух групп компонентов нефтепродуктов использован метод колоночной хроматографии на силикагеле, позволяющий из одного экстракта донных отложений проводить определение алифатических и ароматических углеводородов.

Подобраны условия градиентной подачи подвижного растворителя для наиболее четкого разделения индивидуальных ПАУ методом ВЭЖХ, выбраны длины волн возбуждения и флуоресценции индивидуальных ПАУ для получения максимального аналитического сигнала от каждого отдельного соединения.

**Четвертая глава** описывает процедуру проведения экспериментов для метрологической аттестации методики определения приоритетных ПАУ в донных отложениях. Метрологические характеристики методики измерения приоритетных ПАУ установлены согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010. Методика включена в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (свидетельство об аттестации № 537.RA.RU.311345-2017).

В **пятой главе** приведены результаты апробации разработанной методики определения парафиновых и ароматических углеводородов на водных объектах с различной антропогенной нагрузкой. Проанализированы пробы донных отложений озера Байкал, рек Дон, Темерник, Мертвый Донец. Для всех проанализированных проб проведена идентификация источников поступления углеводородов. С использованием известных критериев генезиса углеводородов показано, что в большинстве проб обнаруженные ПАУ имеют пирогенное происхождение, а

парафиновые углеводороды имеют не только антропогенное, но и естественное происхождение.

### **Достоверность результатов, обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**

Проведенные В.Е. Котовой исследования соответствуют тенденциям развития современных методов анализа и выполнены на высокоэффективном аналитическом оборудовании. Положения, выносимые на защиту, отвечают цели и задачам работы, имеют научную новизну и теоретически обоснованы. Выводы по работе достоверны, что следует из представленных результатов проведенных экспериментов.

Аттестация разработанной методики определения ПАУ проведена в соответствии с требованиями действующих нормативных документов в области стандартизации, метрологии и в соответствии с требованиями законодательства по обеспечению единства измерений в лаборатории ФГБУ «ГХИ», аккредитованного в национальной системе аккредитации в области обеспечения единства измерений для выполнения работ по аттестации методик измерений.

Результаты исследований прошли широкую **апробацию**, доложены на многочисленных научных конференциях (в автореферате перечислены 23 ссылки на материалы конференций). По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях. Практическая новизна исследования подтверждена патентом РФ на изобретение.

Обширный библиографический и экспериментальный материал, полученный соискателем лично, грамотно обобщен и не вызывает сомнений. Диссертация и автореферат изложены современным научным языком. Выводы отражают новизну, практическую значимость и сущность исследования. Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертация В.Е. Котовой отвечает специальности 02.00.02 – аналитическая химия, поскольку в ней рассмотрены вопросы методического обеспечения химического анализа, теории и практики пробоподготовки в аналитической химии и анализа объектов окружающей среды.

### **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Теоретические и практические результаты, полученные в диссертационной работе В.Е. Котовой, представляют значительный интерес для специалистов ВУЗов, организаций и подразделений, занимающихся вопросами разработки методик анализа объектов окружающей среды и оценки их загрязненности углеводородами.

К работе имеются следующие замечания:

1. Название работы не соответствует проделанной работе, так как к основным компонентам нефтепродуктов относятся не только углеводороды различных классов, но и смолы и асфальтены, которые в силу своей устойчивости с течением времени накапливаются, особенно в донных отложениях.



2. При оценке степени разработанности темы исследования не указана широко используемая методика определения приоритетных ПАУ в донных отложениях (ФР.1.31.2007.03548), которая также основана на использовании ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием в градиентном режиме.

### Заключение

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке исследования. Диссертация Котовой Валентины Евгеньевны на тему «Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием» является законченной научно-квалификационной работой. Диссертационное исследование В.Е. Котовой выполнено на высоком профессиональном уровне, содержит большой экспериментальный материал и проработку научной новизны и практической значимости.

Диссертация В.Е. Котовой по своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Котова Валентина Евгеньевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории аналитического контроля  
водных экосистем  
центра рыбохозяйственной экологии  
Азово-Черноморского филиала  
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский  
институт рыбного хозяйства и океанографии»,  
кандидат химических наук,

старший научный сотрудник *Л. Павленко* Павленко Лилия Федоровна

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и  
океанографии», Азово-Черноморский филиал

344002, г. Ростов-на-Дону, ул. Береговая 21в.

Телефон: +7(928) 112-69-98.

Адрес электронной почты: pavlenko.lili@yandex.ru

*Лилия Павленко Л.Ф.*

*Начальник отдела кадров*



04.06.2020