

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Детенчук Елены Андреевны

на тему: «Трансформация органических веществ в окружающей среде и при
воздействии хлорирующих агентов»

по специальностям 1.5.15. Экология (химические науки) и 1.4.3. Органиче-
ская химия (химические науки).

Актуальность. Одним из важнейших факторов национальной безопасности любой страны является охрана здоровья населения. Специалистами, работающими в области санитарно-эпидемиологического благополучия, разрабатываются научно-обоснованные подходы по определению предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ в продуктах питания, в том числе питьевой воде, и оценке привносимых ими рисков для человека. Согласно Федеральной статистике, за последние годы качество питьевой воды остается неудовлетворительным по ряду регионов РФ. Наиболее часто встречаются несоответствия гигиеническим нормативам по общей жесткости, содержанию металлов. Не меньшей проблемой является присутствие в питьевой воде большого числа органических соединений. В настоящее время доказана роль органических соединений в увеличении количества соматических, неврологических, онкологических и других заболеваний человека. При этом опасность могут представлять не только высокие концентрации загрязнителей, но и их одновременное присутствие в потребляемой воде в фоновых концентрациях. Проблема производства питьевой воды высокого качества осложняется существенным загрязнением воды используемых водоисточников, снижением способности водоемов к самоочищению, их антропогенным эвтрофированием. В свою очередь развитие медицинской науки и косметологии существенно расширили перечень химических соединений, обнаруживаемых в воде водоемов. Нельзя забывать и про сами процессы водоподготовки. В мировой практике основными обеззараживающими агентами для

питьевой воды остаются молекулярный хлор или другие хлорсодержащие соединения (гипохлориты натрия или кальция, диоксид хлора). Исследователями доказана возможность образования свыше теперь уже 800 галогенсодержащих побочных продуктов хлорирования (ППХ). Многие из них помимо выраженных канцерогенных, проявляют мутагенные и генотоксические свойства. Несмотря на это, лишь очень ограниченное число ППХ являются обязательными для контроля соединениями, как в России, так и за рубежом. Необходимо отметить, что в настоящее время меняется сама парадигма оценки качества питьевой воды. Помимо контроля за не превышением предельно-допустимых концентраций загрязнителей в воде, гигиенистами предложены беспороговые модели оценки качества. Т.е. считается, что под влиянием эффектов синергизма, аддитивного действия, даже незначительные концентрации загрязняющих веществ могут вкуче оказывать токсическое действие на организм человека. Таким образом, работа Детенчук Е.А., направленная на выявление новых побочных продуктов, образующихся при обеззараживании воды, изучение возможных путей трансформации органических загрязнителей воды, являющихся повсеместно распространенными многотоннажными продуктами промышленности, в условиях водного хлорирования является **крайне актуальной**, т.к. полученная информация позволяет выявлять наиболее значимые для контроля и мониторинга загрязнители при производстве питьевой воды высокого качества.

Научная новизна работы очевидна. Диссертантом изучены процессы и предложены схемы трансформации соединений, которые ранее не были подробно изучены в этом направлении и которые могут присутствовать в воде на этапе её дезинфекции, вступать в реакции с хлорирующими агентами. Автором установлены структуры широкого ряда новых побочных продуктов дезинфекции воды. Большую **теоретическую значимость** представляют результаты изучения возможности протекания окислительной димеризации при трансформации ряда соединений, а также образования ППХ по механизму ипсо-замещения в условиях водного хлорирования. В работе показано, что

конкуренция хлора и брома в данных процессах при наличии большого количества ароматических фрагментов, гидрокси- и метоксигрупп в гуминовых веществах – прекурсорах побочных продуктов хлорирования – может приводить к миграции электрофильных частиц внутри ароматического кольца с образованием большого количества изомерных ППХ.

Достоверность результатов исследования не вызывает сомнений. Для получения результатов исследования диссертантом применялись современные методы хроматомасс-спектрометрии, в том числе высокого разрешения и с детектированием на диодной матрице, являющиеся на сегодняшний день признанными надежными инструментальными аналитическими методами анализа, методы биотестирования, однозначно подтверждающие токсичность многочисленных побочных продуктов дезинфекции воды. **Обоснованность** научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в работе, помимо достоверности полученных результатов подкрепляется публикациями автора в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах и докладами на международных и российских научных конференциях.

Необходимо отметить, что диссертационная работа Детенчук Елены Андреевны имеет также большое **практическое применение**. Изученные побочные продукты обеззараживания, образующиеся при контакте выбранных субстратов с хлорирующим агентом, схемы их трансформации позволяют значительно расширить базу уже известных загрязняющих веществ, образующихся при водоподготовке и моделировать возможные пути трансформации для других прекурсоров близкого строения. Включение идентифицированных ППХ в мониторинг качества питьевой воды на станциях водоподготовки и выявление их присутствия в воде на регулярной основе и в значимых концентрациях будет являться основой для инициирования гигиенических исследований уровня их токсикологического воздействия на живые организмы для дальнейшего регулирования их присутствия в подаваемой населению питьевой воде.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертационная работа Детенчук Е.А. состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, а также и списка литературы, содержащего 290 наименований. Работа изложена на 147 страницах, содержит 57 рисунков, 4 схемы и 19 таблиц.

В первой главе диссертантом рассмотрены и систематизированы современные работы, посвященные водоподготовке питьевой воды и взаимодействию дезинфицирующего агента с природными и антропогенными соединениями. Особое внимание уделено изучению процессов трансформации гуминовых веществ, нефтяных углеводородов, олефинов и ароматических соединений. Сам литературный обзор написан научным языком, тщательно выверен и систематизирован, детально проработаны источники литературы.

Во второй главе перечислены реагенты, материалы, хроматомасс-спектрометрическое оборудование и вспомогательное оборудование, используемые в работе. Подробно описаны все эксперименты и приведены условия ГХ-МС и ВЭЖХ-МС для выполнения анализов.

Обсуждению полученных результатов посвящена **третья глава**. Этот раздел диссертации состоит из подразделов, в каждом из которых описываются новые полученные результаты. Первый и второй разделы главы посвящены исследованию трансформации распространенного УФ-протектора авобензона в условиях водного бромирования и хлорирования в присутствии добавок солей Br^- , I^- , Cu^{2+} , и Fe^{3+} . Выявлено, что ионы неорганических солей, которые могут присутствовать в реальных образцах воды при водоподготовке или в морской воде, используемой в бассейнах и также подвергающейся обеззараживанию, в разной степени оказывают влияние на уровни образования побочных продуктов дезинфекции. Третий раздел особенно интересен, так как показаны результаты исследований реальных образцов воды плавательных бассейнов с пресной и морской водой. Результаты продемонстрировали наличие 4-третбутилбензойной кислоты в количествах на порядки выше, чем других соединений. Данное соединение и ряд других стабильно регистрировали в экспериментах по хлорированию и бромированию авобензо-

на, что говорит о полном превращении последнего. Четвертый раздел данной главы посвящен результатам изучения превращений другого широко используемых в косметических средствах соединения – ресвератрола. В результате его трансформации образуется 82 побочных продукта дезинфекции, включая хлорфенолы и полихлорированные бифенилы. Потенциально токсичные соединения образуются и в случае водного хлорирования лимонена. Схемы его трансформации и масс-спектры образующихся соединений приводятся в пятом разделе. Последние три раздела третьей главы диссертации описывают результаты, полученные при изучении в условиях водного хлорирования возможности замены в ароматических соединениях одного галогена другим. Установлено, что такое замещение может приводить к образованию полибромированных соединений, таких как трибромфенол и триброманилин, обладающих повышенной токсичностью.

В целом работа представляет собой завершенное оригинальное научное исследование, а о большом личном вкладе в выполнение исследования свидетельствует **активная апробация работы** на профильных всероссийских и международных конференциях. По материалам выполненного исследования опубликовано 6 статей из них 5 в международных журналах индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от работы, вызвавшей большой интерес, в ходе прочтения возникли следующие вопросы и замечания:

1. Целью своей работы автор ставит «изучение трансформации органических веществ с разными функциональными группами *в условиях водоподготовки*», скорее следовало написать «*в условиях водного хлорирования*». Данное различие для изучаемой темы существенно. Приводя во второй главе условия и технику эксперимента, в том числе концентрации добавок субстратов, металлов для активации реакций, хлорирующего агента при постановке экспериментов, можно заметить, что они далеки от условий ре-

альной водоподготовки как по концентрациям (в тысячи раз выше), так и по набору микроэлементов, не говоря уже про отсутствие матрицы органических соединений очищаемых природных вод. Таким образом, при постановке эксперимента, описанного в представленной работе Детенчук Е.А., речь идет все-таки об экспериментах в условиях водного хлорирования.

2. Замечание также по используемой терминологии. Одной из задач в своей работе автор ставит *«оценку экологической безопасности процесса водоподготовки в присутствии ряда распространенных органических соединений в природной воде»*. Согласно определению, *экологическая безопасность* – это допустимый (соответствующий нормативным требованиям) уровень негативного воздействия КОМПЛЕКСА факторов экологической опасности на окружающую среду и человека. В своей работе одной из задач автор скорее ставил *оценку токсичности образующихся продуктов дезинфекции воды* методами биотестирования. Данный раздел является важной и чрезвычайно информативной составляющей работы, но не является оценкой экологической безопасности процесса водоподготовки.
3. Соискателем четко обоснован выбор органических субстратов для экспериментов хлорирования и бромирования, их распространенность, тоннаж производства, вероятность попадания в водоисточники, используемые для водоподготовки, но не обоснован выбор микроэлементов – Cu^{2+} и Fe^{3+} . Известно, что в природных водах, как правило, фиксируется богатый минеральный состав, что затрудняет выделение одного-двух микроэлементов, влияющих на разнообразие и количество побочных продуктов дезинфекции. Проводя эксперименты на дистиллированной воде, также имеющей в своем составе выбранные элементы Cu^{2+} и Fe^{3+} в среднем на уровне десятков микрограмм на литр, наравне с алюминием, свинцом, цинком и др., трудно говорить об индивидуальном влиянии меди или железа на механизмы реакций хлорирования, если только учитывать заведомо избыточную концентрацию солей меди и железа в каких-то районах водосбора

природной воды. Но можно ли утверждать, что при использовании такого избытка по концентрации микроэлементов, который выбрал автор, в отсутствии других факторов природных вод (матрицы и др.), предложенный автором механизм трансформации органических соединений останется таким же в реальных условиях водоподготовки?

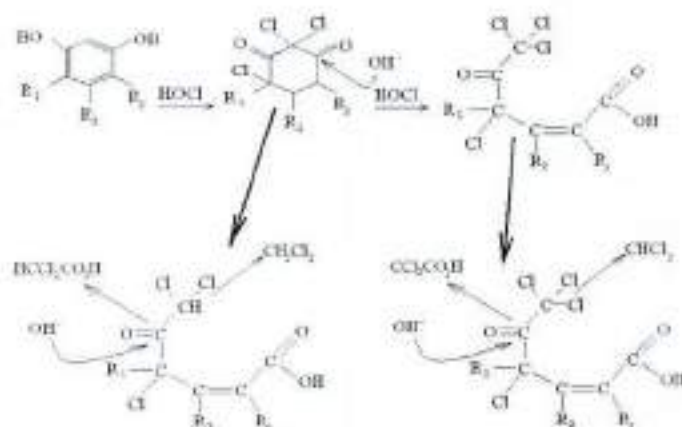
4. Соискателем достаточно подробно описаны условия хроматографирования и детектирования полученных в ходе экспериментов экстрактов проб, но недостаточно описана процедура полуколичественного анализа проидентифицированных побочных продуктов дезинфекции. Автор указывает, что за основу берутся площади хроматографических пиков аналитов, реконструированных с использованием значений m/z , но не описано относительно чего оценивается величина пика в условиях недоступности стандартных веществ.
5. Требуется объяснения факт увеличения концентрации исходного субстрата авобензона в пробе дистиллированной воды после хлорирования с течением времени при внесении добавок – солей брома, йода и меди. Допустимо, когда концентрация исходного субстрата в растворе остается постоянной или уменьшается в виду процессов окислительной деструкции и галогенирования. Но здесь мы видим многократное увеличение концентрации исходного вещества. Автор его фиксирует, но не объясняет: «В частности, исходный авобензон через четверо суток оставался в трехкратном количестве в случае добавок йодидов и бромидов, и в пятикратном при добавлении ионов меди. Добавка ионов железа практически не влияла на степень конверсии». Что здесь подразумевается под конверсией – процесс обратного дегалогенирования и восстановления? Это требует разъяснения. Вопрос важный, т.к. полученные данные наводят на мысль об обратимости реакций, что трудно представить в условиях окислительной деструкции и хлорирования без дополнительной активации молекул. Или опять имеет место каталитическое влияние ионов некоторых металлов?

6. Во второй главе при описании экспериментов по хлорированию авобензона, ресвератрола, лимонена (п.2.3.3, 2.3.7, 2.3.8 диссертации соответственно) приведены разные условия, в частности по времени хлорирования: раствор авобензона выдерживался от 1 часа до 4х суток (табл.2), раствор ресвератрола с хлорирующим агентом выдерживался только 60 мин, а раствор лимонена – выдерживался и отбирался каждые 5, 10, 15, 30, 45, 60 минут. При этом автор пишет «время реакции было оптимизировано путем прекращения реакции через 5, 10, 15, 30, 45 и 60 мин, чтобы получить максимальное количество различных ППД и избежать продвинутых стадий хлорирования с разрушением ароматического кольца». Вопрос: насколько стабильны выявленные ППД? Стоит ли ожидать их присутствия в воде при реальной водоподготовке при избытке хлорирующего агента и длительном времени контакта с ним? Не являются ли они промежуточными ППД?

7. Еще один вопрос по постановке экспериментов: почему старались избежать стадий разрушения ароматического кольца для одних продуктов и не избегали для других? Известно, что одними из наиболее ожидаемых продуктов хлорирования полифенолов, например, резорцина и соответственно ресвератрола, являются

тригалометаны и галогенуксусные кислоты, образующиеся при раскрытии ароматического кольца по механизму галоформной реакции. Данные ППД наблюдаются в питьевых водах централизованных систем

питьевого водоснабжения. Как справедливо отмечает автор, галоформы образуются на поздних стадиях реакции. В полученных результатах автором не зафиксированы ТГМ и ГУК, даже в эксперименте с ресвератролом, имеющим в своем составе резорциновый фрагмент. Чем это можно



объяснить? Недостаточным временем контакта или концентрацией хлорирующего агента?

8. ГОСТ 6709-72 на дистиллированную воду, указанный соискателем во второй главе при описании реактивов, материалов и оборудования, утратил силу, заменен на ГОСТ Р 58144-2018.
9. Возможно, является опiskeй автора структурная формула надкислот: RCOOH вместо RCOOOH (в Актуальности темы автореферата и во Введении диссертации).

Вместе с тем, указанные замечания и возникшие вопросы **не умаляют значимости** и, безусловно, не снижают *положительной оценки* диссертационного исследования Е.А. Детенчук. Диссертация Детенчук Елены Андреевны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой образования в питьевой воде побочных продуктов дезинфекции, изучением путей их трансформации, токсикологической активности, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития экологии. Диссертация «Трансформация органических веществ в окружающей среде и при воздействии хлорирующих агентов» Детенчук Елены Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностям 1.5.15. Экология (химические науки) и 1.4.3. Органическая химия (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, и оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Детенчук Елена Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.5.15. Экология (химические науки) и 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

заведующая Центральной химико-бактериологической лабораторией Центра аналитического контроля качества воды Государственного унитарного предприятия Республики Башкортостан "Уфаводоканал" (ГУП РБ "Уфаводоканал")

Вождаева Маргарита Юрьевна

20 октября 2023 года

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(347)284-68-30, рабочий e-mail: vozhdavamu@uwe.ufanet.ru.

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация: 03.02.08 – Экология (в химии), 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

450098, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Российская, 157/2; Государственное унитарное предприятие Республики Башкортостан "Уфаводоканал" (ГУП РБ "Уфаводоканал"), Центр аналитического контроля качества воды

+7(347)284-68-30, e-mail: vozhdavamu@uwe.ufanet.ru

Подпись сотрудника ГУП РБ "Уфаводоканал" Вождаевой М.Ю. удостоверяю:

М.Ю. Вождаева по подраму