

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертацию Е.С. Митрофановой

«Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами», представленную на соискание ученой степени кандидата географических наук по специальности 25.00.36 – геоэкология

Актуальность рассматриваемой диссертации обусловлена неуклонно возрастающим техногенным воздействием городской инфраструктуры Санкт-Петербурга на его водные объекты и, как следствие, на акватории Невской губы и восточной части Финского залива в целом. При этом, выбранные диссертантом в качестве показателей уровня загрязнения - полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), как нельзя более соответствуют поставленной цели – геоэкологической оценке состояния водотоков, поскольку ПАУ входят в международные перечни загрязняющих веществ (РАН Mixtures. ЕРА,2003; Directives 2008/105/EC on environmental quality standards). Причисление ПАУ к приоритетным группам токсикантов обусловлено их, доказанной многочисленными исследованиями, мутагенной и канцерогенной активностью. Кроме того, специфика молекулярной структуры ПАУ позволяет с высокой степенью вероятности соотносить их состав и распределение в объектах окружающей среды с определёнными источниками (пирогенными, петрогенными, биогенными), что открывает широкие возможности для адекватной оценки антропогенного воздействия на аквальные экосистемы.

Чётко сформулированные и вполне обоснованные задачи и пути их решения обусловили логику выполненного исследования - от выбора объектов и сбора материалов до анализа последних и интерпретации полученных результатов. Следует отметить, что применение в работе современных прецизионных аналитических методов (хромато-масс-спектрометрии) при определении содержания и композиционного состава ПАУ в исследуемых образцах (вода, осадки, биота), безусловно, повысило уровень достоверности полученной информации.

Выявление пространственных и временных трендов распределения ПАУ в водотоках Санкт-Петербурга и попытка определения источников их поступления явно обладают элементами **научной новизны**.

Наиболее существенным достижением работы с точки зрения **практической значимости** представляется ранжирование водотоков Санкт-Петербурга по степени

загрязнения и оценка экологических рисков для акватории Невской губы при захоронении грунтов, поднятых при дноочистных работах, что может быть использовано при составлении безопасных схем их утилизации.

Не вызывает сомнений **личный вклад** диссертанта, принимавшего непосредственное участие как в полевых работах при отборе образцов, так и в последующих аналитических исследованиях, обработке полученных данных и их обобщении.

Апробация работы и публикации по теме диссертации в рецензируемых журналах достаточны для защиты.

Основные научные результаты диссертационной работы сформулированы диссертантом в трёх защищаемых положениях:

1 Водотоки центральной части Санкт-Петербурга характеризуются повышенными концентрациями ПАУ в воде и аномально высокими содержаниями полиаренов в донных осадках. В воде преобладают 2-4-циклические полиарены при высокой вариабельности их относительных содержаний. В техногенных отложениях водотоков доминируют тяжелые соединения группы ПАУ. Основным источником поступления полиаренов в донные отложения является пирогенный (горение органического топлива). Значимое поступление ПАУ с нефтяными углеводородами установлено только для рр. Черная Речка и Екатерингофка. Из изученных соединений связь с нефтяным загрязнением обнаруживается только для нафталина и дибензо/a,h/антрацена. Степень накопления ПАУ в нектоне коррелирует с концентрацией полиаренов в воде и донных осадках.

2. Изучение разреза техногенных илов показало, что накопление ПАУ в водотоках города началось в период интенсивного развития промышленности и транспорта в послевоенное время (в конце 50-х – начале 60-х). Этот период вплоть до начала 90-х годов характеризуется в донных осадках высокими концентрациями полиаренов. Существенный спад производства в конце XX века привел к уменьшению суммарного содержания ПАУ в водотоках. В последнее десятилетие, несмотря на снижение выбросов от стационарных источников и проведение водоохранных мероприятий, на многих водотоках отмечается увеличение концентрации суммы ПАУ и доли тяжелых полиаренов за счет выбросов автомобильного и водного транспорта.

3. Для оценки уровня загрязнения воды и донных осадков полиаренами использован коэффициент канцерогенной опасности, как бензпиреновый эквивалент изученных веществ группы ПАУ. Наиболее высоким уровнем канцерогенной опасности характеризуются воды рр. Екатерингофка, Пряжка и Охта, а также Обводного канала. По

показателю загрязнения полиаренами поверхностного слоя донных осадков ряд водотоков можно представить следующей последовательностью снижения канцерогенной опасности: Екатеринбург>Мойка >Обводный канал>Смоленка>Карповка>Черная Речка>Ждановка>Пряжка>Фонтанка>Охта> канал Грибоедова. В разрезе осадков рр. Екатеринбург, Мойка, Черная Речка и канала Грибоедова отмечается рост коэффициента в верхнем слое при том, что суммарное содержание полиаренов ниже по сравнению с более глубокими слоями отложений.

Не имея принципиальных возражений, относительно приведённых выше заключений диссертанта, оппонент считает необходимым отметить, что, с его точки зрения, защищаемые положения - это кратко сформулированные основные положения диссертационной работы. Излишняя детализация и пространственность защищаемого положения не создаёт базы для дискуссии, опирающейся на чётко сформулированную систему доказательств.

Приступая к характеристике содержательной части диссертационной работы необходимо отметить исключительно благоприятное впечатление, которое производит раздел, посвящённый физико-географической и экологической характеристике исследуемого региона, изложенный весьма полно и хорошим литературным языком.

В основе диссертационной работы лежит представительная коллекция проб донных осадков, воды и гидробионтов, что обеспечивает необходимый объём аналитической информации для последующей характеристики объектов исследования. При этом, взвешенный подход к выбору комплекса исследований, включая систему проботбора и последующую пробоподготовку, и, особенно, сравнительная оценка инструментальных методов (ВЭЖХ и ГХ-МС) анализа ПАУ, свидетельствует о достаточной эрудиции диссертанта в смежных геохимических и аналитических областях знаний.

Вполне обоснованным следует считать вывод о том, что «сравнение абсолютных содержаний ПАУ, полученных разными методами, может привести к неправильной интерпретации результатов. Наиболее рациональным представляется сопоставление уровней загрязнения, основанное на применении соотношения изомеров ПАУ» (стр.72). Столь верное заключение легло в основу интерпретации фактического материала (см. табл. 5.1, 5.2) и позволило высказать предположение о возможных источниках поступления ПАУ с систему водотоков.

Первое и второе защищаемые положения базируются на результатах анализа молекулярного состава и распределения ПАУ в основных компонентах водной

экосистемы Санкт-Петербурга в сочетании с литолого-фациальной характеристикой условий осадконакопления. Привлечение информации о стратиграфическом членении осадочного разреза голоценовых отложений и литодинамических процессах в пределах изученных акваторий создали основу для последующих выводов об особенностях распределения полиаренов.

При этом были решены три из пяти поставленных при планировании исследования задач:

- установлены особенности процессов осадконакопления в водотоках центральной части Петербурга;
- выявлены пространственные и временные закономерности распределения и накопления ПАУ в воде и донных отложениях водотоков Петербурга, а также уровней накопления ПАУ в гидробионтах;
- определены возможные источники поступления ПАУ в водотоки;

Сопоставление полученных результатов с принятыми в эколого-геохимической практике показателями техногенного загрязнения по соотношению кинетических и термодинамических изомеров ПАУ ($\Phi_{л}/\Phi_{л+Пир} > 0,5$; $A_{н}/A_{н+\Phi_{н}} > 0,1$) наглядно свидетельствует об адекватности выводов об интенсивном загрязнении полиаренами изученных акваторий (табл. 5.2, рис. 5.12). Высокие значения первого показателя сохраняются и в стратиграфическом разрезе донных отложений (рис. 5.20), а его незначительные вариации (0,55-0,65) могут быть обусловлены как сменой источников ПАУ, так и процессами переотложения осадков *in situ*.

В основе **третьего защищаемого положения** лежит сравнительная оценка загрязнённости воды и донных осадков изученных водотоков на основе расчёта коэффициента канцерогенной опасности ($K_{ПАУ}$), рассчитанного по индексу токсичности (It). Принимая во внимание некоторую условность таких показателей, как индекс токсичности, заимствованный из работ 1989 и 1992гг. (табл. 5,4), данный подход, по-видимому, не потерял своей актуальности и отражает, с известной долей приближения, реальную экологическую ситуацию и позволил решить последнюю из поставленных задач:

- оценить загрязнения ПАУ водотоков Санкт-Петербурга на основе расчета коэффициента канцерогенной опасности воды и донных отложений.

Соглашаясь в целом с выводами соискателя, необходимо отметить, что рецензируемая работа заметно страдает из-за целого ряда технических погрешностей при оформлении текста диссертации.

- В литературном обзоре целый ряд рисунков, в том числе карт, не имеет ссылок на первоисточники (рис.2.2, 2.3, 2.5 и т.д.).
- Трудно согласиться с утверждением, что структура ПАУ природного и антропогенного происхождения существенно отличаются, варьируют состав и соотношение изомеров. Столь же дискусионен биогенный синтез ПАУ, доказанной является только ароматизация биогенных молекул в ходе дигенетической и катагенетической трансформации (стр.12).
- Рисунки 3.3-3.9, (Глава 3, Методы исследования) практически не читаются и не содержат информации, характеризующей условия проведения анализа.
- Единицы, отражающие диапазон содержаний определяемых соединений необходимо приводить в едином формате, не соединяя в одном абзаце мг/кг, мкг/кг, нг/г.
- В подписи к рис. 5.6-5.10 отсутствует подробная легенда и возникает естественный вопрос: что означают числа на вклейках (например 480 000).
- На рис. 5.16, приведены данные по содержанию ПАУ в осадочном разрезе водотоков в соответствии с интервалами опробования, в то время как графики изменения соотношения изомеров ПАУ в этих же разрезах рис. 5.20-5.22 носят непрерывный характер, что представляется некорректным.

Из существенных замечаний необходимо отметить малую информативность одной точки проботбора в среднем течении р. Невы, для характеристики геохимического фона, поскольку известно, что его вариации даже на локальном уровне весьма значительны.

Кроме того, сопоставление полученных результатов с данными лишь по двум акваториям (стр.112-114) представляются недостаточными. Значительное число публикаций отечественных и зарубежных авторов, характеризующих урбанистические акватории, открывают широкий простор для сравнительных исследований.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки рецензируемой диссертационной работы, которая может быть охарактеризована как полноценное квалификационное научное исследование. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Митрофановой Екатерины Сергеевны «Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2014 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата географических наук по специальности 25.00.36. – геоэкология.

Доктор геолого-минералогических наук
(04.00.10), (04.00.02),
зав. Лабораторией органической геохимии
ФГБУ «ВНИИОкеангеология»



Петрова Вера Игоревна

«11» мая 2017 г.

ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт
геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им.
Академика И.С. Грамберга.

Почтовый адрес: 190121, Санкт-Петербург, Английский пр., 1

Интернет сайт: <http://www.vniio.org/>

e-mail: petrovavi@mail.ru

Телефон: +7 (812) 570-17-64; +7 (921) 907-59-09

СОБСТВЕННОРУЧНАЯ ПОДПИСЬ
В. И. Петровой
по месту работы в ФГБУ "ВНИИОкеангеология"
удостоверяется
Секретарь-референт
"11" мая 2017 г.

