

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Шкапенко  
Виктории Викторовны «Геохимические особенности биотрансформации  
неполярных углеводородов и соединений тяжелых металлов в донных  
осадках», представленной на соискание ученой степени кандидата  
геологических наук по специальности  
04.00.02- геохимия**

Диссертация В.В. Шкапенко «Геохимические особенности биотрансформации неполярных углеводородов и соединений тяжелых металлов в донных осадках» состоит из введения, 6 разделов, общих выводов, списка использованных источников включающих 140 наименований на 13 страницах, 1 приложения на 1 странице. Работа содержит 50 рисунков, 16 таблиц. Общий объем диссертационной работы изложен на 138 страницах печатного текста, из них основного текста 114 страниц.

Работа выполнена в Государственном учреждении «Институт геохимии окружающей среды Национальной Академии наук Украины». Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук Горлицкий Б.А.

Актуальность. Исследования в области органической геохимии в настоящее время вызывает большой интерес для специалистов в области фундаментальной и прикладной геохимии.

Природные экосистемы прибрежной зоны Украины на примере Севастопольской бухты подвергаются сильному техногенному воздействию, особенно нефтепродуктов и тяжелых металлов. Поэтому в систему комплексных эколого-геохимических исследований должны входить научные исследования закономерностей миграции и биотрансформации неполярных углеводородов и соединений тяжелых металлов в донных отложениях прибрежных зон.

Такого рода исследования будут способствовать сохранению биологических ресурсов прибрежной зоны, а также эколого-административному планированию развития прибрежных территорий, разработки системы практических решений в условиях антропогенной нагрузки, требует научно обоснованных методик и технологий охраны и рационального использования природных ресурсов. Поэтому, настоящая работа является актуальной и своевременной.

Диссертационная работа Шкапенко В.В. выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Государственного учреждения «Институт геохимии окружающей среды» Национальной академии наук Украины: «Разработка моделей ресурсно-эколого-экономической оптимизации обращения с отходами производства и потребления» (2008-2010) государственный регистрационный номер темы 0111U002210; «Обоснование оптимальных направлений обращения с отходами производства и потребления в разных регионах Украины с учетом особенностей их хозяйственного развития и ландшафтно-геохимических факторов» (2011-2015) государственный регистрационный номер темы 0111U002570.

Научная новизна. Автором установлено, что в иловой части донных осадков Севастопольской бухты, загрязненных нефтепродуктами, органические вещества в основном представлены гумусом, который образовался вследствие процессов биогеохимического превращения нефтяных углеводородов.

Исследования форм нахождения тяжелых металлов в загрязненных донных отложениях показали, что существенная часть тяжелых металлов в донных осадках находится в виде нерастворимых гуминоподобных полимеров, образовавшихся вследствие биогеохимических преобразований неполярных углеводородов. Значительная часть тяжелых металлов находятся в виде низкомолекулярных соединений. Также показана роль высокодисперсных минералов в сорбции тяжелых металлов.



Проведенные лабораторные исследования и экспериментальные работы с привлечением биохимических исследований позволили автору установить, что неполярные углеводороды, в присутствии глинистых минералов и нефтеокисляющих микроорганизмов, преобразуются в кислородсодержащие органические соединения. При этом происходит преобразование углеводородов в сложные гуминоподобные полимеры, которые при взаимодействии с активными центрами минеральных наночастиц донных осадков, увеличивают активную поверхность частиц, образуют новые активные центры, что способствует повышению их сорбционных свойств относительно тяжелых металлов.

В разделе 1. Проведен литературный анализ по современному состоянию загрязнения прибрежной зоны нефтепродуктами и тяжелыми металлами. На основании вдумчивого и скрупулезного изучения химического и биологического преобразования нефтепродуктов Шкапенко В.В. выделила основные механизмы их биотрансформации.

Показано, что тяжелые металлы, находящиеся в донных осадках, в зависимости от условий среды могут образовывать как нерастворимые, так и подвижные комплексные соединения, загрязняющие прибрежную акваторию и способствовать накоплению тяжелых металлов в бентосе. Подвижные формы тяжелых металлов, поглощаясь микроорганизмами, могут существенным образом изменять их биологические свойства. В качестве механизмов, обеспечивающих устойчивость микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов, исследователи отмечают биологическую трансформацию и частичную детоксикацию тяжелых металлов.

Существенное влияние на процессы биотрансформации оказывают тяжелые металлы, непосредственно находящиеся в нефтяных углеводородах. Металлорганические соединения ванадия, никеля, железа, меди, цинка и других металлов, содержащиеся в нефтях, в основном сосредоточены в гудроне, хотя некоторая часть их летуча и при перегонке переходит в

масляные дистилляты. При биodeградации таких веществ тяжелые металлы, выделяясь из субстрата, могут оказывать общетоксическое действие.

Физико-химические свойства (pH, Eh, натуральная влажность) и морфоструктура донных осадков (гранулометрический состав) определяют их способность к аккумуляции и преобразованию поступающих нефтяных загрязнений.

Также существенную роль в трансформации органических соединений играют микроорганизмы. Обладая мощным метаболическим аппаратом, они используют нефть и нефтепродукты в качестве углерода и энергии. Показано, что биodeградация прямых цепей алканов происходит путем присоединения кислорода к углеводородной цепи, что приводит к образованию карбоксильной группы с последующим разрывом длинной углеводородной цепи на углеводороды с короткой цепью, вплоть до образования метана. А также под действием ферментов выделяемых микроорганизмами происходит разрыв высокоэнергетичного ароматического кольца  $C_6H_6$  с образованием углеводородов с короткой цепью.

Отмечено, что существенное влияние на процесс биodeградации оказывают соединения азота, которые в определенных термодинамических условиях способствуют трансформации нефтяных углеводородов в гуминоподобные полимеры.

На основании анализа литературных данных обоснован выбор направления исследований, сформулированы задачи диссертационной работы, решение которых необходимо для определения геохимических особенностей биотрансформации неполярных углеводородов и соединений тяжелых металлов в донных отложениях.

В разделе 2 обоснован выбор образцов донных осадков и место их отбора согласно нормативам ISO. Автором исследовались как сильно техногенно загрязненные донные отложения Севастопольской бухты, так и условно чистые донные отложения прибрежной зоны Карадагского природного заповедника. Используются современные химические (метод



Тюрина, Кононовой, хлороформный метод) и физико-химические методы (рентгено-фазовый анализ, атомно-абсорбционный метод, метод ИК-спектроскопии), а также комплекс микробиологических методов принятых в институте микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины.

В разделе 3 исследован минеральный состав донных осадков Севастопольской бухты и Карадагского природного заповедника. Показано, что по минеральному составу они близки, песчаная фракция представлена высокодисперсным кальцитом и кварцем с незначительной примесью монтмориллонита, иловая фракция помимо высокодисперсных кальцита и кварца содержит значительное количество глинистых минералов (монтмориллонит, иллит, каолинит).

Автором установлено, что иловая часть донных осадков Севастопольской бухты существенным образом загрязнена органическими веществами, преимущественно гуматами, несмотря на то, что основным источником загрязнения донных осадков являются нефтяные углеводороды. По данным автора наличие гуматов в органическом веществе идентифицировалось по данным ИК-спектроскопии. Таким образом, можно утверждать, что образование гуминовых веществ из нефтепродуктов связано с ферментативной активностью нефтеокисляющих микроорганизмов. Более того представленные автором данные микробиологического анализа показали, что в донных осадках загрязненных нефтепродуктами доминирующее положение занимают именно нефтеокисляющие микроорганизмы.

Раздел 4. Интересной, на мой взгляд, является представленная инфильтрация углеводородов через слой почвы и грунта, именно на примере керосина нефтебазы аэропорта Борисполь. Автор установила, что под действием микроорганизмов углеводороды трансформируются, что связано с внедрением кислорода в углеродную цепь. По данным ИК спектроскопии происходит частичное образование ароматических циклов из алифатических

углеводородов и высокомолекулярных гуминоподобных полимеров.

Фактически автор экспериментально подошла к выяснению механизма биотрансформации неполярных углеводородов в конкретных условиях. Подтверждением, является микробиологическое окисление керосина с одновременным изменением микробиологического состава почв.

Также автором показано, что взаимодействие углеводородов с нефтеокисляющими микроорганизмами приводит к изменению микробиологического состава среды. Наиболее устойчивыми в этих условиях являются меланин-синтезирующие микромицеты семейства *Aternaria tenuissima*, *Cladosporium* sp., которые вероятно являются индикаторами загрязнения грунтов.

В разделе 5 автор рассматривает биохимическое моделирование трансформации неполярных углеводородов. В модельных экспериментах показано влияние глинистых минералов и тяжелых металлов на рост и развитие углеводородокисляющих микроорганизмов. При этом исследовано влияние природы глинистых минералов на рост и развитие микроорганизмов, сорбция тяжелых металлов биоминеральной композицией, донными осадками и бентонитовой глиной, а также отмечено стимулирующее действие ионов аммония на этот процесс.

Таким образом, в результате проведенных исследований четко показано, что высокодисперсные глинистые минералы, составляющие основную массу минеральной части иловых донных осадков активизируют деятельность нефтеокисляющих микроорганизмов, которые в присутствии глинистых минералов окисляют нефтепродукты с образованием кислородсодержащих радикалов (спирты, альдегиды, кислоты) и частично, преобразуют углеводороды в сложные гуминоподобные соединения. В диссертации проиллюстрировано влияние ионов аммония на данный процесс в сторону образования гуминовых веществ. В данных условиях сорбция поливалентных катионов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  возрастает в присутствии



сложных органических веществ, в том числе гуматов, образующиеся при трансформации углеводородов.

Раздел 6. Самым наглядным и прикладным аспектом работы, является разработка автором биоминеральной композиции для очистки твердых минеральных поверхностей от нефтепродуктов. Предложенная композиция позволяет эффективно очищать твердые поверхности (гравия, бетона, кафеля). Высокая эффективность метода определяется стимулирующим действием бентонитовой глины на нефтеокисляющие микроорганизмы, а также повышением гидрофильно-гидрофобных свойств композиции. Данная разработка подтверждена патентом Украины №107757 от 24.06.2016.

Замечания:

1. В работе нет данных о закономерностях распределения тяжелых металлов в транзитных средах «суходол - море». Не обоснован выбор комплекса тяжелых металлов, которые автор исследовал.
2. Не приведены данные о поступлении тяжелых металлов в донные отложения (абразия, площадной смыв, аэрозольный перенос).
3. Не выделены общие закономерности распределения тяжелых металлов для речных и морских вод, а также донных отложений. Нет данных о химическом составе взвеси исследованных образцов.
4. Для подтверждения второго защищаемого положения необходимо более четко указать экстрагенты для выделения форм нахождения тяжелых металлов. Привести недостатки и положительные стороны методик, которые использовались автором.
5. При написании раздела 3 (подраздел 3.2) автором не приведены данные о эколого-геохимическом состоянии исследуемых донных осадков. Нет сведений о сравнении содержаний тяжелых металлов исследуемой территории с фоновыми значениями.
6. При проведении экспериментальных работ по сорбции поливалентных катионов  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  и описании результатов более четко следовало

бы представить данные о процессах сорбции исследуемых тяжелых металлов.

Представленная работа Шкапенко В.В. является завершенным научным трудом, актуальность и целесообразность которой не вызывает сомнения.

Замечания, сделанные оппонентом, не влияют на общую высокую позитивную оценку диссертационной работы. Содержание опубликованных работ диссертанта в полной мере отражает основные положения работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, среди которых 5 публикаций в профессиональных изданиях, 1 статья в издании, включенном в международные наукометрические базы; 7 тезисов докладов на международных и украинских научно-практических конференциях, а также по результатам исследований автором получен патент Украины №107757 от 24.06.2016.

С учетом вышесказанного считаю, что диссертационная работа В.В. Шкапенко «Геохимические особенности биотрансформации неполярных углеводородов и соединений тяжелых металлов в донных осадках» соответствует требованиям п. 9.11 «Порядку присуждения научных степеней и присвоения научного звания старшего научного сотрудника» утвержденного постановлением Кабинета Министров Украины от 24 июля 2013р. № 567, которые предъявляются к кандидатским диссертациям такого уровня, а ее автор заслуживает присуждения научной степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.02. – геохимия.

Официальный оппонент  
доктор геологических наук, профессор,  
заведующий отделом геохимии  
техногенных металлов и аналитической химии  
Института геохимии минералогии  
и рудообразования  
им. М.П. Семененка НАН Украины

Подпись Кураевой И.В. заверяю:  
Ученый секретарь ИГМР НАН Украины

И.В. Кураева

Д.С. Черныш

