АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (Ph.D.)
по образовательной программе «8D05301 – Химия»

БЕКТАСОВ МАРАТ АЙДАРҰЛЫ

«Разработка современных методик определения органических соединений в воде»

Общая характеристика работы. Целью данного исследования является разработка воспроизводимых, надёжных и высокочувствительных методик для точного определения наиболее распространённых биогенных летучих органических соединений с использованием динамического парофазного отбора проб с помощью сорбционных трубок в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием.

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Биогенные летучие органические соединения (БЛОС) являются доминирующим источником атмосферных летучих органических соединений (ЛОС), обеспечивая 75–90% глобальных выбросов ЛОС. Благодаря своей высокой реакционной способности, распространенности и многочисленности, БЛОС являются ключевыми факторами атмосферной химии, влияя на фотохимическое окисление, образование озона и формирование вторичных органических аэрозолей (ВОА). В качестве предшественников аэрозольных частиц и центров конденсации облаков (ЦКО) они воздействуют на радиационный баланс, характеристики облаков и энергетический баланс Земли. Таким образом, точное количественное определение БЛОС имеет решающее значение для понимания качества воздуха, окислительной способности атмосферы и глобальных климатических процессов. Внутри широкого спектра БЛОС отдельные подгруппы выполняют специфические биогеохимические функции. Серосодержащие соединения, в частности диметилсульфид (ДМС) и его предшественник диметилсульфопропионат (ДМСП), занимают уникальное место в морском серном цикле и регуляции климата. ДМС является наиболее распространённым биогенным соединением серы в атмосфере и представляет собой значимый путь переноса серы из водных экосистем в атмосферу.

Помимо соединений серы, такие БЛОС как 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ^3-карен и нонаналь, являются важными индикаторами биологических и биогеохимических процессов, отражая микробную и растительную активность, морской галогенный цикл, а также образование вторичных органических аэрозолей, влияющих на химические процессы в атмосфере, климат и качество воздуха. Несмотря на их экологическую значимость, одновременный анализ 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена, нонаналя, ДМС и ДМСП остаётся сложной задачей. Их низкие концентрации, высокая реактивность и склонность к деградации требуют применения чувствительных и надёжных аналитических методик. Традиционные методы пробоподготовки, такие как жидкостно-жидкостная экстракция и твердофазная экстракция, часто трудоёмки, требуют использования растворителей и не подходят для высокопроизводительного экологического мониторинга. Анализ проб воды сопряжен с

дополнительными трудностями обусловленными матричными эффектами, включающими растворенные органические вещества и ионную силу образцов.

БЛОС широко изучаются в атмосферной химии, при этом основное внимание уделяется их определению в воздухе и воде с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрией в сочетании с различными методами пробоотбора. Метод твердофазной микроэкстракции из паровой фазы (ПФ-ТФМЭ) был разработан как «зелёный» подход для анализа летучих соединений в водных матрицах и впоследствии получил широкое распространение при исследовании БЛОС в воде. С использованием ПФ-ТФМЭ ряд научных групп успешно количественно определяли серосодержащие и кислородсодержащие БЛОС, включая ДМС и ДМСП, преимущественно в морской воде, достигая высокой чувствительности, однако демонстрируя выраженное влияние матричных эффектов и солёности. Для улучшения пределов обнаружения морских БЛОС были разработаны методики на основе продувки и улавливания; однако данные методики требовали больших объёмов проб и сложного аналитического оборудования. Методы статического парофазного пробоотбора применялись для анализа БЛОС, однако, их сравнительно высокие пределы обнаружения ограничивали анализ следовых концентраций.

Динамический парофазный отбор с последующей газовой хроматографией с масс-спектрометрией обеспечивает высокую чувствительность, возможность автоматизации, повышенную эффективность предварительного концентрирования и снижение влияния матрицы. Динамический парофазный отбор позволяет непрерывно продувать ЛОС из газовой фазы образца на сорбционную трубку, что увеличивает аналитическую производительность и минимизирует ручную обработку проб. Тем не менее, несмотря на преимущества метода, полностью оптимизированные протоколы динамического парофазного пробоотбора, предназначенные для анализа 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена, нонаналя, ДМС и ДМСП в водных образцах, не существуют.

Учитывая глобальное значение БЛОС в атмосферной химии и регулировании климата и сохраняющиеся аналитические трудности, связанные с их количественным определением, существует острая необходимость в разработке надёжной и чувствительной методики для определения БЛОС. Оптимизация методики динамического парофазного пробоотбора, обеспечивающей точное определение 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена, нонаналя, ДМС и ДМСП в сложных водных образцах, позволит существенно улучшить биогеохимический мониторинг, повысить точность моделирования массопереноса БЛОС и серы в климатических моделях и предоставить более надёжные инструменты для оценки экологических процессов. Таким образом, значимость данной работы обусловлена как фундаментальными научными потребностями, так и практическими проблемами мониторинга ключевых компонентов атмосферы и морской среды в рамках аналитической экологической химии.

Цель исследования. Оптимизация новых методик определения летучих органических соединений в водных образцах с использованием метода динамического парофазного отбора в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией.

Задачи исследования.

1. Оптимизировать и валидировать методику определения 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена и нонаналя в водных образцах с использованием

динамического парофазного отбора в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией и применить разработанную методику для анализу образцов воды из окружающей среды.

2. Оптимизировать и валидировать методику динамического парофазного пробоотбора для определения диметилсульфида и косвенного определения диметилсульфонилпропионата в образцах воды из окружающей среды.

3. Применить разработанную методику определения диметилсульфида и косвенного количественного анализа ДМСП для изучения эмиссий диметилсульфида во время аэрозолизации микроводорослей в воде.

Объект исследования. Методики количественной определения биогенных летучих органических соединений в водных образцах с использованием динамического парофазного отбора с последующей газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием

Предмет исследования. Оптимизация методик динамического парофазного пробоотбора для определения биогенных летучих органических соединений в образцах воды из окружающей среды.

Методы исследования. В ходе выполнения данной диссертационной работы применялись научные и инженерные методы для формулирования гипотез, проектирования экспериментов и оценки аналитических характеристик. Были использованы следующие методы: динамический парофазный пробоотбор БЛОС из газовой фазы на сорбционные трубки с последующим разделением и детектированием с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Научная новизна исследования.

1. Впервые оптимизирована и применена методика исследования БЛОС в воде с использованием ДПФ-ГХ-МС для определения 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена и нонаналя в образцах воды.

2. Впервые разработана методика динамического парофазного пробоотбора для определения диметилсульфида и косвенного количественного определения диметилсульфониопропионата в образцах воды из окружающей среды.

3. Впервые изучено выделение диметилсульфида при аэрозолизации микроводорослей с использованием новой методики определения диметилсульфида и косвенного количественного определения диметилсульфониопропионата в воде.

Обоснованность и достоверность полученных результатов. Полученные результаты являются обоснованными и достоверными, поскольку все эксперименты проводились с одной или двумя независимыми переменными, в то время как остальные переменные были постоянными. Зависимые переменные отображали основные параметры методик, такие как точность, эффективность экстракции, отклики аналитов, пределы обнаружения и количественного определения, и воспроизводимость. Все измерения проводились как минимум в трех повторениях. Для достижения чувствительной и селективной идентификации и разделения БЛОС была использована газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

Теоретическая и практическая значимость диссертации. В данной работе были усовершенствованы теоретические и практические основы методик динамического парофазного пробоотбора летучих органических соединений в водных средах. Установленные зависимости между параметрами улавливания и осушения, эффективностью концентрирования аналитов и накоплением воды в сорбционных

трубках дают ценные сведения о фундаментальных аспектах и аналитических ограничениях применения динамического парофазного пробоотбора для водных образцов. Разработанная методика для косвенного количественного определения ДМСП расширяет область применения «зелёных» методов пробоподготовки в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием при анализе биогенных соединений.

Две новые аналитические методики количественного определения БЛОС, а именно 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена, нонаналя, диметилсульфида и диметилсульфониопропионата в воде, были разработаны путём систематической оптимизации параметров динамического парофазного пробоотбора. Разработанные методики позволяют преодолеть основные трудности количественного определения БЛОС в воде, связанные с матричными эффектами, чувствительностью, воспроизводимостью, возможностями автоматизации и пропускной способностью анализа, тем самым укрепляя теоретические и практические основы анализа следовых концентраций БЛОС в сложных водных матрицах.

Экологические лаборатории могут использовать разработанные методики определения БЛОС в воде для мониторинга, картирования загрязнений, а также изучения влияния биогенных летучих органических соединений на образование облаков и изменение климата.

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Динамический парофазный отбор в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрией (5977A) для определения 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена и нонаналя в образцах воды 5 мл, при оптимизированных параметрах, включая объём газа при экстракции 500мл при 30°C и объём газа при осушении 500мл при 40 °C, достигаются пределы обнаружения 0,05–0,31 мкг $Л^{-1}$, коэффициент детерминации методики в диапазоне концентраций (1–200 мкг $Л^{-1}$) составляет $R^2 \geq 0{,}998$ и кажущаяся степень извлечения 100–122 %.

2) Косвенное определение диметилсульфониопропионата через продукт его щелочного гидролиза, диметилсульфид, с использованием динамической парофазной экстракции в сочетании с газовой хроматографией и масс спектрометрией (5977A) при оптимизированных параметрах, включая температуру инкубации 30 °C, объем газа при экстрации 250 мл, скорость потока и объем газа при осушении 100 мл/мин, 300 мл соответсвенно, позволяет достичь предела обнаружения 0,014 мкг/л, коэффициентов определения $R^2 \geq 0{,}998$ в диапазоне концентраций 10–1000 мкг/л и и относительных стандартных отклонении ≤ 8,5%.

3) Определение диметилсульфониопропионата путем дериватизации до диметилсульфида в сочетании с оптимизированной методикой динамического парофазного анализа обеспечивает 34–53-кратное увеличение аналитического отклика по сравнению со статическим парофазным анализом, в диапазоне концентраций 10–1000 мкг/л, и снижает предел количественного определения с 7,4 мкг/л до 0,048 мкг/л.

Основные результаты исследования. Полностью автоматизированная методика динамического парофазного пробоотбора для определения 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена и нонанала в воде был предложена на основе систематической оптимизации параметров улавливания аналитов и осушения сорбента. Повышение температуры улавливания выше 30 °C приводило к накоплению воды в сорбционной трубке и газохроматографической колонке. Увеличение объёма

улавливающего газа с 500 до 1500 мл сопровождалось ростом стандартного отклонения аналитических откликов без существенного влияния на площади пиков. Повышение температуры осушения сорбционной трубки выше 40 °C вызывало проскок БЛОС через сорбент. Добавление морской соли не вызвало статистически значимого изменения в откликах для 2-пентанона, дибромметана, α-пинена, Δ^3-карена и нонанала ($p>0,05$), что подтверждает устойчивость матрицы. Напротив, высокие уровни растворенного органического частиц (РОЧ) подавляли сигналы дибромметана и α-пинена на 18% и 41% соответственно, что указывает на адсорбционные эффекты, связанные с РОЧ. Для ДМС сорбционные трубки Carbopack B обеспечивали более чем в 34 раза большую площадь пика ДМС, чем Tenax TA, что делает Carbopack B оптимальным сорбентом. Оптимизированный протокол динамического парофазного пробоотбора для ДМС и ДМСП достиг эффективности извлечения аналита 100–107%. Щелочной гидролиз, выполненный путем добавления 500 мкл, 10 М раствора NaOH преобразовал ДМСП в ДМС с постоянной эффективностью 19±3% в диапазоне концентраций от 0,05 мкг $л^{-1}$ до 10,1 мкг $л^{-1}$.

Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами. Данная научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектов, финансируемых Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан: Грантовый проект «Жас Ғалым» для научных исследований молодых исследователей на 2025–2027 годы: «Разработка методов количественного анализа биогенных и антропогенных загрязняющих веществ в окружающей среде и выявление источников их поступления», номер проекта AP25796583.

Публикации. Основные результаты данного исследования опубликованы в международных рецензируемых статьях, в том числе:

– 1 статья в “Microchemical journal” Web of Science - Q1, импакт-фактор 5,1; Scopus - 80-й процентиль, CiteScore 7,2 по данным за 2024 год. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113989

– 1 статья в печати, журнал “Nature portfolio journal: Climate and atmospheric science” Web of Science - Q1, Impact Factor 8.4; Scopus – 94th percentile, CiteScore 8.7 по данным за 2024 год. https://doi.org/10.5281/zenodo.18078207

– 1 тезис на зарубежной международной конференции EAC 2025 (Лечче, Италия).

Личный вклад докторанта в исследовательскую работу. В статье «Advanced determination of biogenic volatile organic compounds in environmental water using dynamic headspace extraction» (Microchemical Journal, 2025) Бектасов М. является первым автором, внесшим значительный вклад в концептуализацию исследования, а также в разработку и валидацию методологии. Он провел экспериментальные исследования, руководил обработкой данных, подготовил первоначальный вариант рукописи и участвовал в ее доработке после рецензирования.

В статье «Aerosolisation of microalgae: Unveiling dimethyl-sulfide emissions during bubbling» (журнал Nature portfolio: climate and atmospheric science, 2025) Бектассов М. выполнил анализ ДМСП и подготовил первоначальный вариант рукописи. Он также участвовал в ее доработке после рецензирования.