АҢДАТПА
диссертация бойынша PhD докторы ғылыми дәрежесін алу үшін
«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы

БЕКТАСОВ МАРАТ АЙДАРҰЛЫ

«Су үлгілеріндегі органикалық қосылыстарды анықтаудың кешенді әдістерін әзірлеу»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл зерттеу газ хроматографиясы-масс-спектрометриямен біріктірілген сорбентті түтіктермен бу фазасынан динамикалық сынама алу арқылы кең таралған биогенді ұшқыш органикалық қосылыстарды дәл анықтау үшін қайталанушылығы жоғары, сенімді және сезімтал әдістерін жасауға бағытталған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі мен зерттелу деңгейі. Биогенді ұшқыш органикалық қосылыстар (БҰОҚ) атмосферадағы ұшқыш органикалық қосылыстардың (ҰОҚ) негізгі көзі болып табылады, олар жаһандық ҰОҚ шығарындыларының 75-90% құрайды. Жоғары реактивтілегі мен көптігіне байланысты БҰОҚ атмосфералық химияның негізгі қозғаушы күші болып табылады, фотохимиялық тотығуға, озонның түзілуіне және екінші реттік органикалық аэрозольдердің (ЕОА) түзілуіне әсер етеді. Аэрозоль бөлшектері мен бұлттар конденсация орталығы (БКО) ізашары ретінде олар радиациялық тепе-теңдікке, бұлт қасиеттеріне және Жердің энергия тепе-теңдігіне әсер етеді. Сондықтан БҰОҚ-тарды дәл сандық бағалау ауа сапасын, атмосфераның тотығу қабілетін және жаһандық климаттық процестерді түсіну үшін өте маңызды. БҰОҚ-тардың кең спектрінде жеке кіші топтар нақты биогеохимиялық функцияларды орындайды. Күкірт құрамдас қосылыстар, әсіресе диметилсульфид (ДМС) және оның ізашары диметилсульфонипропионаты (ДМСП) теңіз күкірт циклінде және климатты реттеуде ерекше орын алады. ДМС атмосферадағы ең көп таралған биогенді күкірт қосылысы болып табылады және су экожүйелерінен атмосфераға күкірттің тасымалдануының маңызды жолын білдіреді.

Күкірт қосылыстарынан бөлек, 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ^3-карен және нонаналь сияқты биогенді ұшқыш органикалық қосылыстар (БҰОҚ) микробиологиялық және өсімдік белсенділігін, теңіздегі галогендер айналымын, сондай-ақ атмосфералық химияға, климатқа және ауа сапасына әсер ететін екінші реттік органикалық аэрозольдердің түзілуін сипаттайтын биологиялық және биогеохимиялық процестердің маңызды индикаторлары болып табылады. Олардың экологиялық маңыздылығына қарамастан, 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ^3-карен, нонаналь, ДМС және ДМСП қосылыстарын анықтау әдістерін дамыту әлі де қиындық тудырады. Олардың төмен концентрациясы, жоғары реактивтілігі және ыдырауға бейімділігі сезімтал және сенімді аналитикалық әдістерді қажет етеді. Сұйық-сұйықтық экстракциясы және қатты фазалы экстракция сияқты дәстүрлі әдістер көбінесе көп еңбекті, еріткіштерді қажет етеді және жоғары өнімді қоршаған ортаны бақылау үшін жарамсыз. Су үлгілерін талдау

матрицалық эффектілермен байланысты қосымша қиындықтарға тап болады, соның ішінде еріген органикалық заттар (ЕОЗ) және иондық күш әсер етеді.

Биогендік ұшқыш органикалық қосылыстар (БҰОҚ) атмосфералық химия саласында кеңінен зерттеліп келеді, мұнда олардың ауада және суда анықталуына газды хроматография–масс-спектрометрия (ГХ-МС) әдісі әртүрлі сынама алу тәсілдерімен үйлестіріле отырып ерекше назар аударылады. Бу фазасындағы қатты фазалы микроэкстракция (ПФ-ҚФМЭ) сулы матрицалардағы ұшқыш қосылыстарды талдауға арналған «жасыл» әдіс ретінде қалыптасып, кейіннен суда БҰОҚ анықтау үшін кеңінен қолданылды. ПФ-ҚФМЭ әдісін пайдалана отырып, бірқатар зерттеу топтары теңіз суында негізінен ДМС пен ДМСП қоса алғанда, күкірт құрамды және оттек құрамды БҰОҚ-ты жоғары сезімталдықпен сандық анықтауға қол жеткізді, алайда айқын матрицалық және тұздылық әсерлері байқалды. Теңіздік БҰОҚ үшін анықтау шектерін төмендету мақсатында үрлеу және ұстау негізіндегі әдістер әзірленді, дегенмен бұл әдістер үлкен көлемдегі сынамаларды және күрделі аналитикалық аспаптарды талап етеді. Дәстүрлі статикалық бу фазасынан (headspace) сынама алу тәсілдері суда БҰОҚ талдау үшін қолданылды, алайда олардың салыстырмалы түрде төмен сезімталдығы қосылыстарды іздік деңгейде анықтауды шектейді.

Газ хроматографиясы-масс-спектрометриямен біріктірілген динамикалық бу фазасынан алу (ДБФ-ГХ-МС) жоғары сезімталдықты, автоматтандыру мүмкіндігін, алдын ала концентрациялау тиімділігін арттыруды және матрицалық әсерлерді азайтуды ұсынады. ДБФ үлгінің бу фазасынан ұшқыш органикалық қосылыстарды сорбент түтігіне үздіксіз тасымалдауға мүмкіндік береді, осылайша аналитикалық өнімділікті арттырады және үлгіні қолмен өңдеуді азайтады. Дегенмен, әдістің артықшылықтарына қарамастан, су үлгілерінде 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ3-карен, нонаналь, ДМС және ДМСП анықтауға арналған кешенді оңтайландырылған ДБФ-ГХ-МС әдістемелері жоқ.

Атмосфералық химия мен климатты реттеуде БҰОҚ қосылыстарының жаһандық маңыздылығын және олардың сандық көрсеткіштерін анықтаудағы тұрақты аналитикалық қиындықтарды ескерсек, БҰОҚ қосылыстарын анықтауға арналған сенімді және сезімтал әдістерге шұғыл қажеттілік бар. Күрделі су үлгілерінде 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ3-карен, нонаналь, ДМС және ДМСП қосылыстарын дәл анықтай алатын ДБФ-ГХ-МС әдістерін дамыту және оңтайландыру биогеохимиялық мониторингті айтарлықтай жақсартып, климаттық модельдердегі БҰОҚ және күкірт ағындарының көрінісін толықтырады, сондай-ақ экологиялық процестерді бағалауға арналған сенімді құралдарды қамтамасыз етеді. Сондықтан бұл жұмыстың маңызы негізінен ғылыми қажеттіліктер мен экологиялық аналитикалық химиясы аясында атмосфералық және теңіз компоненттерін бақылаудағы практикалық қиындықтардан туындайды.

Зерттеудің мақсаты. Динамикалық бу фазасынан алу әдісін қолдана отырып, су үлгілердегі ұшқыш органикалық қосылыстарды анықтаудың жаңа әдістерін оңтайландыру.

Зерттеу міндеттері:

1. Газ хроматографиясы мен масс-спектрометриямен біріктірілген динамикалық бу фазасынан алу әдісін қолдана отырып, су үлгілеріндегі 2-пентанонды, дибромометанды, α-пиненді, Δ^3-каренді және нонанальды анықтау әдісін оңтайландыру және валидациялау, сондай-ақ әзірленген әдісті қоршаған орта су үлгілерін талдауға қолдану.

2. Диметилсульфид және диметилсульфонилпропионатты қоршаған орта су үлгілерінде анықтау анықтау үшін ДБФ-ГХ-МС әдісін оңтайландыру және валидациялау.

3. Диметилсульфидті анықтау және ДМСП жанама сандық анықтау әдісін судағы микробалдырлардың аэрозолизациясы кезіндегі диметилсульфид шығарындыларын зерттеуге қолдану.

Зерттеу объектілері. Масс-спектрометриямен газ хроматографиясын біріктірген динамикалық бу фазасынан алу әдісін қолдана отырып, су үлгілеріндегі биогенді ұшқыш органикалық қосылыстарды сандық анықтау әдістемелері.

Зерттеу пәні. Қоршаған ортадағы су үлгілерінде биогенді ұшқыш органикалық қосылыстарды анықтау үшін ДБФ-ГХ-МС әдістерін оңтайландыру.

Зерттеу әдістері. Диссертацияны орындау барысында гипотезаларды тұжырымдау, эксперименттерді жобалау және аналитикалық өнімділікті бағалау үшін ғылыми және инженерлік әдістер қолданылды. Келесі әдістер қолданылды: газ фазасынан сорбциялық түтіктерге БҰОҚ-тарды динамикалық бу фазасынан алу, масс-спектрометриялық детектормен газ хроматографиясын қолдану арқылы бөлу және талдау.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы.

1. Алғаш рет су үлгілерінде БҰОҚ қосылыстарын анықтауға арналған ДБФ-ГХ-МС әдістемесі әзірленіп, су үлгілерінде 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ^3-карен және нонаналь қосылыстарын сандық анықтау үшін қолданылды.

2. Қоршаған орта су үлгілерінде диметилсульфидті анықтау және жанама түрде диметилсульфониопропионатты сандық анықтау үшін жаңа ДБК-ГХ-МС әдістемесі жасалды.

3. Микробалдырлардың аэрозольденуінен туындайтын диметилсульфид шығарындылары алғаш рет диметилсульфидті анықтау және судағы диметилсульфониопропионатты жанама түрде сандық анықтаудың жаңа әдісін қолдана отырып зерттелді.

Алынған нәтижелердің негізділігі мен шынайылығы. Алынған нәтижелер жарамды және сенімді, себебі барлық тәжірибелер бір немесе екі тәуелсіз айнымалымен жүргізілді, ал қалған айнымалылар тұрақты болып қалды. Тәуелді айнымалылар дәлдік, қалпына келтіру, аналит реакциялары, анықтау және сандық анықтау шектері және қайталанушылық сияқты негізгі әдіс параметрлерін көрсетті. Барлық өлшеулер кемінде үш қайталауда жүргізілді. БҰОҚ-тарды сезімтал және селективті түрде анықтау және бөлу үшін масс-спектрометриялық анықтауы бар газ хроматографиясы қолданылды.

Диссертацияның теориялық және практикалық маңызы. Бұл жұмыс суда ұшқыш органикалық қосылыстарды динамикалық бу фазасынан алу әдісі негізінде талдауға арналған әдістемелердің теориялық және практикалық негізін жетілдірді. Ұстау және кептіру параметрлері, аналиттердің байытылуы және сорбциялық түтіктерде судың жиналуы арасындағы анықталған өзара байланыстар ДБФ әдісін су үлгілеріне

қолданудың іргелі негіздері мен негізгі қиындықтары туралы құнды ғылыми түсініктер береді. ДМСП жанама түрде сандық анықтауға арналған әзірленген ДБФ-негізіндегі әдіс газды хроматография-масс-спектрометриямен біріктірілген «жасыл» үлгі дайындау әдістерінің биогенді қосылыстарды талдауда қолданылу аясын кеңейтеді. Суда 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ3-карен, нонаналь, диметилсульфид және диметилсульфониопропионатты сандық анықтауға арналған екі жаңа аналитикалық әдіс динамикалық бас кеңістігін үлгі алу параметрлерін жүйелі түрде оңтайландыру арқылы әзірленді. Әзірленген әдістер матрицалық кедергілерге, сезімталдыққа, әдістің тұрақтылығына, автоматтандыруға және үлгілерді өңдеу өнімділігіне байланысты суда БҰОҚ қосылыстарын сандық анықтаудағы қиындықтарды еңсеріп, күрделі су матрицаларында БҰОҚ қосылыстарын іздік деңгейде талдаудың теориялық және практикалық негіздерін нығайтады. Қоршаған ортаны қорғау зертханалары судағы БҰОҚ анықтаудың әзірленген әдістерін ластануды бақылау, картаға түсіру және биогенді ұшқыш органикалық қосылыстардың бұлттың пайда болуы мен климаттың өзгеруіне әсерін зерттеу үшін пайдалана алады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар.

1) 2-Пентанон, дибромометан, α-пинен, Δ^3-карен және нонанальді 5 мл су сынамаларында анықтау үшін газ хроматографиясы-масс-спектрометриямен (5977A) біріктірілген динамикалық бу фазасынан алу, оңтайландырылған параметрлерді қолдану арқылы, оның ішінде үрлеу газ көлемі 500 мл 30 °C температурада және 40 °C температурада кептіру газ көлемі 500 мл, 0,05–0,31 мкг/л анықтау шектерін, 1–200 мкг/л концентрация диапазонында $R^2 \geq 0{,}998$ анықтау коэффициентін, және 100–122%, қалпына келтіруін қамтамасыз етеді.

2) Диметилсульфониопропионатты оның сілтілі гидролиз өнімі, диметилсульфид арқылы жанама түрде 5 мл су үлгілерінде газ хроматографиясы-масс-спектрометриясымен (5977A) біріктірілген динамикалық бу фазасынан алу негізінде оңтайландырылған параметрлер арқылы анықтау, оның ішінде инкубация температурасы 30 °C, үрлеу газ көлемі 250 мл, кептіру газ ағыны 100 мл/мин және көлемі 300 мл, 0,014 мкг/л анықтау шегі, 10-1000 мкг/л концентрация диапазонында $R^2 \geq 0{,}998$ анықтау коэффициенттері мен және ≤ 8,5% салыстырмалы стандартты ауытқуларын жетуге мүмкіндік береді.

3) Диметилсульфониопропионатты диметилсульфидке дериватизациялау мен біріктірген оңтайландырылған динамикалық бу фазасынан алу әдісімен арқылы анықтау 10-1000 мкг/л концентрация диапазонында статикалық бу фазасынан алу әдісімен салыстырғанда аналитикалық жауаптың 34-53 есе артуын қамтамасыз етеді, сандық анықтау шегін 7,4 мкг/л-ден 0,048 мкг/л-ге дейін төмендетеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері. Суда 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ^3-карен және нонаналь қосылыстарын анықтауға арналған толық автоматтандырылған ДБФ-ГХ-МС әдісі аналиттердің ұсталуы мен сорбентті кептіру параметрлерін жүйелі түрде оңтайландыру негізінде ұсынылды. Ұстау температурасының 30 °C-тан жоғарылауы сорбциялық түтік пен газды хроматография колонкасында судың жиналуына әкелді. Ұстау газының көлемін 500-ден 1500 мл дейін арттыру жауаптардың стандартты ауытқуын ұлғайтты, алайда шыңдардың аудандарына елеулі әсер етпеді. Сорбциялық

түтікті кептіру температурасының 40 °C-тан жоғарылауы сорбенттен БҰОҚ қосылыстарының өтіп кетуіне әкелді. Теңіз тұзын қосу 2-пентанон, дибромметан, α-пинен, Δ3-карен және нонаналь үшін жауаптарда статистикалық тұрғыдан маңызды өзгеріс тудырмады ($p>0,05$), бұл әдістің матрицалық эффекттерге қарсы беріктігін растайды. Керісінше, еріген органикалық заттардың (ЕОЗ) жоғары деңгейі дибромометан мен α-пинен сигналдарын сәйкесінше 18% және 41%-ға басады, бұл ЕОЗ-мен байланысты адсорбциялық әсерлерді көрсетеді.

Диметилсульфид үшін Carbopack B сорбент түтікшелері Tenax TA қарағанда шығының ауданынан 34 еседен астамды қамтамасыз етті, бұл Carbopack B оңтайлы сорбент етті. ДМС және ДМСП үшін оңтайландырылған ДБФ-ГХ-МС әдістемесі 100–107% күрт қалпына келтіруге қол жеткізді. 5мл су үлгісіне 500 мкл 10 М NaOH ерітіндісін қосу арқылы жүргізілген ДМСП сілтілік гидролиз 0,05 мкг/л-10,1 мкг/л концентрация диапазонында 19±3% тұрақты тиімділікпен ДМС-ке айналдыруға мүмкіндік берді.

Диссертацияның ғылыми-зерттеу және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Бұл ғылыми-зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландыратын жобалар аясында жүзеге асырылды: 2025–2027 жылдарға арналған жас зерттеушілердің ғылыми зерттеулеріне арналған «Жас ғалым» гранттық жобасы: «Қоршаған ортадағы биогендік және антропогендік ластаушы заттарды сандық талдау әдістерін әзірлеу және олардың көздерін анықтау», жоба нөмірі AP25796583.

Жарияланымдар. Бұл зерттеудің негізгі нәтижелері халықаралық рецензияланған мақалаларда жарияланды, соның ішінде:

– 1 мақала Web of Science (Q1) тізіміне енген “Microchemical journal”, импакт-факторы 5,1; Scopus рейтингі 80-ші процентильде және CiteScore 7,2, 2024 жылғы деректер бойынша. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113989

– 1 мақала Web of Science (Q1) тізіміне енген “Nature portfolio journal: Climate and atmospheric science” журналдағы, импакт-факторы 8.4; Scopus рейтингі 94-ші процентильде және CiteScore 8.7, 2024 жылғы деректер бойынша. https://doi.org/10.5281/zenodo.18078207

– EAC 2025 Халықаралық конференцияда 1 тезис (Лечче, Италия).

Докторанттың ғылыми-зерттеу жұмысына жеке үлесі: «Advanced determination of biogenic volatile organic compounds in environmental water using dynamic headspace extraction » (Microchemical Journal, 2025) мақаласында М. Бектасов зерттеудің алғашқы авторы болып табылады және зерттеудің тұжырымдамасына, сондай-ақ әдіснаманы әзірлеу мен растауға айтарлықтай үлес қосты. Ол эксперименттік зерттеулер жүргізді, деректерді өңдеуді басқарды, қолжазбаның бастапқы нұсқасын дайындады және сараптамалық шолудан кейін оны қайта қарауға қатысты.

Мақалада “Aerosolisation of microalgae: Unveiling dimethyl-sulfide emissions during bubbling” (Nature portfolio journal: climate and atmospheric science , 2026) М. Бектасов ДМСП-ге талдау жүргізіп, қолжазбаның бастапқы нұсқасын дайындады. Рецензиялау үдерісінен кейін мақаланы қайта қарауға белсенді түрде қатысты.