АҢДАТПА

«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша
(Ph.D) философия докторы ғылыми дәрежесіне ізденіс

Сырғабек Ерқанат Арқынұлы

«Қатты фазалы микроэкстракция әдісімен жүзімдегі пестицидтерді талдау әдістемелерін даярлау»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Зерттеу жүзім үлгілеріндегі пестицидтерді анықтаудың екі «жасыл» әдісін вакуумды (Вакуум-ПФТФМЭ) және шағындалған парафазалық қаттыфазалық микроэкстракцияны (Шағын-ПФТФМЭ) хромато-масс-спектрометриялық детектірлеумен (ГХ-МС) қатар оңтайландыруға бағытталған.

Зерттеудің өзектілігі мен зерттелу деңгейі. Жүзім (Vitis vinifera) - өзінің жоғары тағамдық, биологиялық және экономикалық құндылығына байланысты негізгі жеміс-жидек дақылдарының бірі болып табылады. Оны қорғау мақсатында химиялық пестицидтер кеңінен қолданылады, алайда олардың жүйелі түрде пайдаланылуы қалдық мөлшерлерінің жиналуына әкеліп, адам денсаулығына кері әсер ету қаупін тудырады. Пестицидтерді талдауға арналған қолданыстағы стандартты сынама дайындау әдістері көпсатылы және күрделі матрицалы үлгілер үшін тиімді емес. Бұған қоса, олар улы еріткіштердің айтарлықтай көлемін пайдалануды және химиялық қалдықтардың көп мөлшерін түзуді талап етеді, бұл «жасыл» аналитикалық химия қағидаттарына сәйкес келмейді.

Стандартты әдістерге балама ретінде қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) газдық (ГХ) немесе сұйықтық хроматографиясымен (СХ) біріктіріліп қолданылады. ҚФМЭ әдісі аналиттерді полимерлі жабынға сорбциялау және кейіннен алынған заттарды үлгіні енгізу жүйесіне тікелей термиялық десорбциялау қағидатына негізделген. ҚФМЭ әдісінің артықшылықтарына жоғары селективтілік, еріткіштердің үлкен көлемін қолданбай матрицалық әсерлерді азайту, автоматтандыру мүмкіндігі және «жасыл» химия принциптеріне сәйкестік жатады. Бұл әдіс жүзім сапасын жылдам, дәл және экологиялық қауіпсіз бақылау үшін оңтайлы таңдау болып табылады. Юхен Го, Солейман Моинфар және Эмануэла Джонфриддо авторларымен бірге ПФҚФМЭ әдісін жүзім мен жүзім шырынынан фосфорорганикалық пестицидтер мен пиретроидтерді экстракциялау үшін қолданған. Эрика Соуза-Силва және оның әріптестері жүзім үлгілеріндегі пестицидтерді талдау үшін ҚФМЭ әдісін талдау үлгісіне талшықты тікелей батыру арқылы іске асырған. Хамид Хашеми-Моғаддам, Амир Рамезани, Фюсун Окчу Пелит және Шима Амини фосфорорганикалық пестицидтерді жүзім мен алмадан анықтау үшін нанокомпозитті жабындары бар парафазалы ПФҚФМЭ әдісін қолданған. Аталған зерттеулер әртүрлі жеміс матрицаларындағы пестицидтерді талдауға арналған «жасыл», сезімтал және селективті ҚФМЭ әдістерін әзірлеуде елеулі артықшылықтарын көрсетеді. Дегенмен, әртүрлі жабындар мен ҚФМЭ конфигурацияларын пайдаланған бұрынғы зерттеулерге қарамастан, қазіргі уақытқа дейін жүзім үлгілерінен пестицидтерді экстракциялауға арналған вакуумдық парафазалы ҚФМЭ (Вакуум-ПФҚФМЭ) және шағындалған парафазалы ҚФМЭ (Шағын-ПФҚФМЭ) әдістерін қолдану немесе оңтайландыру бойынша зерттеулер жүргізілген жоқ. Сондықтан жүзім құрамындағы пестицидтерді талдауға арналған ҚФМЭ негізіндегі инновациялық әдістерді әзірлеу мен оңтайландыру жаңа және өзекті ғылыми бағыт болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты. Жүзім үлгілеріндегі пестицидтердің қалдық мөлшерін анықтауға арналған вакуумды және шағын қатты фазалы микроэкстракция әдістеріне негізделген, хромато-масс-спектрометриялық детектормен үйлестірілген екі дәл әрі сезімтал әдістемені оңтайландыру.

Жұмыстың мақсатына сәйкес келесі **міндеттер** қойылды**:**

1. GAPI құралын пайдалана отырып, жүзім үлгілеріндегі пестицидтерді анықтаудың қазіргі аналитикалық әдістерін салыстырмалы талдау жүргізу;

2. Вакуум-ПФҚФМЭ әдісінің параметрлерін оңтайландыру және жүзімдегі пестицидтердің сандық анықталуының аналитикалық сипаттамаларын белгілеу;

3. Шағын-ПФҚФМЭ әдісінің параметрлерін оңтайландыру және жүзімдегі пестицидтердің сандық анықталуының аналитикалық сипаттамаларын белгілеу;

4. Оңтайландырылған Вакуум-ПФҚФМЭ және Мини-ПФТФМЭ әдістерінің GAPI, AGREEprep және BAGI құралдарын пайдалана отырып бағалау;

Зерттеу нысандары. Жүзім үлгілері.

Зерттеу пәні. Пестицидтер - метрибузин, оксифлюорфен, флюроксипир, эпоксиконазол, боскалид, квизалофоп-метил, атразин, симазин, прометрин, цианазин, тебуканазол.

Зерттеу әдістері. Газды хромато-масс-спектрометриялық детектормен үйлестірілген қатты фазалы микроэкстракция әдісі.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы.

1. Алғаш рет жүзім үлгілері үшін метрибузин, оксифлюорфен, флюроксипир, эпоксиконазол, боскалид, квизалофоп-метилді вакуумдық парафазды қатты фазалы микроэкстракция және хромато-масс-спектрометриялық детектірлеу негізінде анықтау параметрлері оңтайландырылып, олардың аналитикалық сипаттамалары белгіленді.

2. Алғаш рет жүзім үлгілері үшін атразин, симазин, прометрин, цианазин, тебуконазол, метрибузин, флюроксипир-метил, эпоксиконазол, боскалид, квизалофоп-метилді шағын парафазды қатты фазалы микроэкстракция және хромато-масс-спектрометриялық детектірлеу негізінде анықтау параметрлері оңтайландырылып, олардың аналитикалық параметрлері белгіленді.

3. Алғаш рет қолданыстағы әдістер мен вакуумдық және шағын парафазды қатты фазалы микроэкстракцияға негізделген, газды хромато-масс-спектрометриялық детектірлеумен үйлестірілген екі оңтайландырылған әдістің экологиялық тиімділігі бағаланды. Бағалау барысында GAPI, AGREEprep және BAGI құралдары қолданылып, жүзім матрицасы үшін экологиялық тиімділіктің кешенді метрикасы қалыптастырылды.

Алынған нәтижелердің негізділігі мен дұрыстығы.

Эксперименттік деректердің дұрыстығы сынақтарды жүргізудің бақыланатын жағдайларын пайдалану арқылы расталды: әдістемелерді оңтайландыру барысында бір немесе екі тәуелсіз айнымалы өзгертіліп, қалған параметрлер өзгеріссіз қалдырылды. Тәуелді айнымалылар әзірленген әдістемелердің аналитикалық көрсеткіштерін сипаттады, олардың қатарына анықтау шектері, экстракция тиімділігі, жауаптың сызықтылығы, дәлдік және қайталанғыштық кірді. Барлық өлшеулер параллельді эксперименттер сериясында (n=3–5) жүргізілді, бұл алынған деректердің статистикалық сенімділігін қамтамасыз етті. Пестицидтерді сәйкестендіру және сандық талдау үшін масс-спектрометриялық детектірлеумен біріктірілген жоғары сезімтал газды хроматография жүйесі қолданылып, нәтижелердің селективтілігі мен дәлдігін қамтамасыз етуге мүмкіндік берді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы.

Жұмыстың **теориялық маңыздылығы** жүзімдегі пестицидтердің сандық талдауына арналған вакуумдық және миниатюрленген парафазды қатты фазалы микроэкстракцияны қолдану механизмдері мен ғылыми түсініктерін кеңейтуде жатыр. Алғаш рет сорбциялық талшықтың түрі, температура, экстракция және десорбция уақыты, алдын ала инкубациялау уақыты, тұздық әсері, ортаның pH мәні, вакуумдау уақыты және сынама көлемі сияқты параметрлердің әсері жан-жақты зерттелді. Осы параметрлердің оңтайлы мәндері анықталып, талдаудың сезімталдығы мен тиімділігін едәуір арттыруға мүмкіндік берді. Алғаш рет вакуумдық ТФМЭ жүзім матрицасында жартылай ұшқыш пестицидтерді анықтау үшін бейімделіп, оңтайландырылды, бұл ресурстар шығынын көбейтпей-ақ сезімталдықты арттыруға жағдай жасады және осы тәсілдің қолданылу аясын кеңейтті.

Сонымен қатар алғаш рет әзірленген әдістемелердің экологиялық тиімділігі мен практикалық жүзеге асырылуы «жасыл» аналитикалық химияның заманауи құралдары – GAPI, AGREEprep және BAGI құралдары көмегімен кешенді түрде бағаланды. Осылайша, жұмыс тағам сапасын бақылауда «жасыл» аналитикалық химия принциптерін дамытуға үлес қосып, күрделі

тағам матрицаларында ТФМЭ әдісін көшіру мен автоматтандырудың теориялық негіздерін кеңейтеді.

Жұмыстың **практикалық маңыздылығы** жүзім сапасын бақылауды жүзеге асыратын аналитикалық зертхананың қызметіне оңтайландырылған әдістемелерді енгізумен расталды. Зерттеу нәтижелері бойынша екі әдістемені «Қазақ жеміс-көкөніс шаруашылығы ғылыми-зерттеу институты» ЖШС-нің қызметіне енгізу актісі рәсімделіп, кейінгі аттестацияға арналған өлшемдерді орындау әдістемесі жобасы дайындалды. Жетілдірілген тәсілдерді қолдану жүзімдегі пестицидтерді жедел әрі экологиялық қауіпсіз анықтауды қамтамасыз етіп, заманауи талаптарға сай келеді және азық-түлік қауіпсіздігін нығайтуға ықпал етеді. Алынған нәтижелер мен ӨОӘ ұлттық өлшемдерді орындау әдістемелерін әзірлеу мен аттестациялау барысында, сондай-ақ тағам сапасын бақылау саласындағы стандарттарды жаңарту кезінде пайдаланылуы мүмкін, осылайша азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз етуге үлес қосады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар.

1. Жүзім үлгілеріндегі метрибузин, оксифлуорфен, флюроксипир, эпоксиконазол, боскалид және квизалофоп-метил пестицидтерін ГХ-МС әдісімен анықтау үшін вакуумды парафазалы қаттыфазалы микроэкстракцияның (Вакуум-ПФҚФМЭ) оңтайлы параметрлері келесідей болып табылады: экстракция температурасы – 70°C, экстракция уақыты – 40 минут, сорбциялық талшық – полиэтиленгликоль негізінде (ПЭГ, 60 мкм), сұйық үлгінің көлемі – 1 мл, вакуумдау уақыты – 60 секунд (сорғыш жылдамдығы 170 л/мин), pH – 10. Талдауға алынған пестицидтердің анықтау шегі (LOD) мен сандық анықтау шегі (LOQ) сәйкесінше 0.02–1.3 нг/мл және 0.1–4.4 нг/мл аралығында (Vac-SPME Arrow тығын).

2. Жүзім үлгілеріндегі атразин, симазин, прометрин, цианазин, тебуканазол, метрибузин, флюроксипир-метил, эпоксиконазол, боскалид және квизалофоп-метил пестицидтерін ГХ-М әдісімен анықтау үшін парафазалы қаттыфазалы микроэкстракцияның (Шағын-ПФТФМЭ) оңтайлы параметрлері келесідей: экстракция температурасы – 90°C, экстракция уақыты – 30 минут, алдын ала инкубация уақыты – 10 минут, сорбциялық талшық – полидиметилсилоксан негізінде (ПДМС, 100 мкм), үлгі көлемі – 200 мкл (тұз қосылған), pH – 6. Талдауға алынған пестицидтердің анықтау шегі (LOD) мен сандық анықтау шегі (LOQ) сәйкесінше 0.05–3.0 нг/мл және 0.2–10.1 нг/мл аралығында орналасқан.

3. Вакуумды парафазалы қаттыфазалы микроэкстракция (Вак-ПФҚФМЭ) әдісі үшін AGREEprep және BAGI құралдары бойынша есептелген көрсеткіштер тиісінше 0.67 және 60.0 баллды құрады; ал шағындалған парафазалы қаттыфазалы микроэкстракция (Мини-ПФТФМЭ) әдісі үшін бұл мәндер тиісінше 0.79 және 67.5 баллды көрсетті.

Зерттеудің негізгі нәтижелері.

1. Әдеби шолуға негізделген «Modern Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Grapes: A Review» атты **бірінші мақалада** жүзімдегі пестицидтердің қалдық мөлшерін анықтауға арналған ең көп таралған сынама дайындау әдістері QuEChERS (44%), қатты фазалы экстракция (18%) және қатты фазалы микроэкстракция (18%) екендігі анықталды. Еріткіш ретінде негізінен ацетонитрил, этил ацетат және ацетон қолданылады. Аналитикалық әдістердің ішінде сұйықтықты хроматография (56%) басым, одан кейін газды хроматография (33%) қолданылады. Негізгі детектор түрлеріне тандемді масс-спектрометрия (44%), масс-спектрометрия (28%) және тандемді квадрупольді-уақыттық ұшу масс-спектрометрі (19%) жатады. Бұл әдістер анықтау шектерін 0,01-ден 10 мг/кг-ға дейін және экстракция тиімділігін 70–120% деңгейінде қамтамасыз етеді.

Бүгінгі күні жүзімдегі пестицидтердің қалдықтарын талдауға арналған әмбебап әдістеме жоқ, бұл қосылыстардың химиялық кластарындағы алуан түрлілік пен зертханалардың техникалық жабдықталуындағы айырмашылықтарға байланысты. Перспективті бағыт ретінде жедел, дәл, сезімтал, арзан және экологиялық таза талдау әдістерін дамыту өзекті болып қала береді.

2. «Greenness evaluation of sample preparation methods by GAPI for the determination of pesticides in grape: A review» атты **екінші мақалада** жүйелі талдау ұсынылған, оған сәйкес соңғы жылдары жүзімдегі пестицидтерді талдауға арналған сынама дайындау әдістерінің экологиялық тиімділігін бағалау аналитикалық химияның басым міндетіне айналуда. Бұл мақсатта GAPI, Eco-

Scale, NEMI және AGREE сияқты құралдар қолданылады, олар еріткіштердің көлемі мен уыттылығын, қалдықтардың мөлшерін, энергия шығынын, кезеңдердің санын және операторға қауіп-қатерін бағалайды.

GAPI қолдану арқылы сұйықтық-сұйықтық микроэкстракция, QuEChERS, қысым астындағы сұйықтық экстракциясы, қатты фазалы экстракция, біртамшылы микроэкстракция және қатты фазалы микроэкстракцияны қоса алғанда, 42 сынама дайындау әдісі бағаланды. Зерттеу нәтижесінде ең экологиялық тиімді болып шағын көлемді (1 мл-ден аз), улы емес реагенттерді қолданатын және қарапайым процедураларға негізделген шағындалған әдістер болып табылды. Атап айтқанда, ҚФМЭ және біртамшылы микроэкстракция ГХ-мен бірге жоғары экологиялық тиімділік көрсетті. Осыған байланысты ҚФМЭ-ге негізделген барынша шағындалған, қарапайым, экологиялық таза әрі дәл әдістерді дамыту мен оңтайландыру өзекті болып екені анықталды.

3. Алдыңғы шолуларға негізделе отырып, жүзімдегі пестицидтерді талдаудың баламалы тәсілін оңтайландыру міндеті қойылды. **Үшінші мақалада** вакуумдық парафазды қатты фазалы микроэкстракция (Вакуум-ПФҚФМЭ) әдісін оңтайландыру нәтижелері ұсынылған. Оңтайлы шарттар келесідей болды: сынама көлемі - 1 мл, pH 10, экстракция температурасы - 70°C, экстракция уақыты - 40 мин, вакуум - 900 мбар, 60 секунд ішінде, талшық жабыны - полиэтиленгликоль (ПЭГ, 60 мкм) негізінде, тұзсыз.

Mininert вакуумдық клапанын қолдану кезінде 0,05–1,92 мкг/мл сызықтық диапазонда анықтау шектері 0,11–0,61 мкг/мл құрап, апроксимация коэффициенті 0,960–0,999 аралығында болды. Vac-SPME Arrow клапанымен 5–1000 нг/мл сызықтық диапазонда анықтау шектері 0,02–1,3 нг/мл-ді құрап, апроксимация коэффициенті 0,992–0,999 аралығында анықталды. Вак-ПФҚФМЭ/ГХ-МС әдісі классикалық ПФҚФМЭ/ГХ-МС-пен салыстырғанда тиімдірек екені дәлелденді: квизалофоп-метил үшін 8–9 есе, боскалид үшін 3 есе, флюроксипир, метрибузин және эпоксиконазол үшін 2–2,5 есе жоғары көрсеткіш берді.

Әдістің шектеулеріне арнайы вакуумдық клапандарды қажет ету (олар әрқашан тұрақты қысымды қамтамасыз етпейді) және оператордан белгілі бір деңгейде біліктілік талап етілуі жатады. Осыған байланысты анағұрлым қарапайым, сенімді әрі экологиялық таза аналитикалық әдістерді ары қарай оңтайландыру өзекті болып табылады.

4. **Төртінші мақалада** Вакуум-ПФҚФМЭ әдісінің кемшіліктерін ескере отырып, жүзімдегі әртүрлі класс пестицидтерін талдауға арналған жасыл химия принциптеріне негізделген баламалы әдіс - шағын парафазды қатты фазалы микроэкстракция (Шағын-ПФҚФМЭ) оңтайландырылды. Оңтайлы параметрлері келесідей болып табылды: экстракция температурасы - 90°C, экстракция уақыты - 30 минут, сынама көлемі - 200 мкл, pH 6, инкубация - 10 минут, полидиметилсилоксан негізіндегі талшық (ПДМС, 100 мкм). Шағын-ПФҚФМЭ/ГХ-МС әдісі анықтау шектерін 0,09–3,0 нг/мл, ал сандық анықтау шектерін 0,2–10,1 нг/мл деңгейінде қамтамасыз етті. Нысаналы пестицидтердің қалпына келу көрсеткіші 60–112% аралығында болды.

GAPI, AGREEprep (0,79) және BAGI (67,5) құралдары арқылы бағаланған әдістің экологиялық тиімділігі мен практикалық қолданылымдылығы оның қоршаған ортаға төмен әсерін және жоғары қолданбалы құндылығын растады. Осылайша, Шағын-ПФҚФМЭ/ГХ-МС жүзімдегі пестицидтерді талдау үшін сезімтал әрі экологиялық қауіпсіз тәсіл болып анықталды.

Ұсынылған төрт мақала ішкі біртұтастыққа және логикалық сабақтастыққа ие болып, кешенді зерттеуді қалыптастырады. Алынған эксперименттік деректер қойылған міндеттерге толық сәйкес келеді және негізгі мақсатқа - пестицидтерді талдаудың дәл әрі экологиялық тиімді әдістемелерін дамытуға қол жеткізілгенін растайды.

Зерттеудің практикалық нәтижелерін апробациялау.

Зерттеудің негізгі нәтижелері келесі конференцияларда ұсынылды:

1) халықаралық ғылыми конференция «International Conference Food BioTech», Санкт-Петербург, Ресей, 2021 ж. 23–24 тамыз;

2) студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы «Фараби Әлемі», Алматы, Қазақстан, 2022 ж. 06–08 сәуір;

3) студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы «Фараби Әлемі», Алматы, Қазақстан, 2023 ж. 06–07 сәуір;

4) халықаралық ғылыми конференция «25th International Symposium on Advances in Extraction Technologies (ExTech)», Тенерифе, Испания, 2023 ж. 18–21 шілде;

5) халықаралық ғылыми конференция «The International Symposium on Chromatography (ISC)», Ливерпуль, Ұлыбритания, 2024 ж. 6–10 қазан;

6) халықаралық ғылыми конференция «XXIII European Conference on Food Chemistry», Братислава, Словакия, 2025 ж. 11–13 маусым;

7) халықаралық ғылыми конференция «XXII European Conference on Analytical Chemistry (EuroAnalysis)», Барселона, Испания, 2025 ж. 31 тамыз – 4 қыркүйек.

Жарияланымдар және автордың зерттеу жұмысына қосқан үлесі.

Орындалған жұмыстың нәтижелері келесі ғылыми жарияланымдарда көрініс тапты:

1) Y. Syrgabek, M. Alimzhanova, Modern Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Grapes: A Review, Foods. 11 (2022) 16–23. https://doi.org/10.3390/foods11111623 (WoS - Q1, Impact Factor 5.2; Scopus - Процентиль 97%, CiteScore 5.8 согласно 2022 году). CRediT: methodology, formal analysis, writing - original draft, data curation and visualization.

2) Y. Syrgabek, M. Alimzhanova, P.A. García-encina, J. Jose, L. Rebeca, Greenness evaluation of sample preparation methods by GAPI for the determination of pesticides in grape: A review, Trends in Environmental Analytical Chemistry. 39 (2023). https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00206 (WoS - Q1, Impact Factor 11.1; Scopus - Процентиль 99%, CiteScore 21.2 согласно 2023 году). CRediT: writing - original draft, data curation and visualization, methodology.

3) Y. Syrgabek, M. Alimzhanova, S. Yegemova, S. Batyrbekova, Vacuum-assisted headspace-solid phase microextraction of pesticides in grape samples, Advances in Sample Preparation. 11 (2024) 1–15. https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100123 (WoS - Q1, Impact Factor 6.5; Scopus - Процентиль 82%, CiteScore 7.5 согласно 2024 году). CRediT: writing - original draft, experimentation.

4) M. Alimzhanova, Y. Syrgabek*, P.A. García-encina, Eco-Friendly Miniaturized Solid Phase Microextraction for Pesticide Analysis in Grapes, Journal of Separation Science. 48 (2025). https://doi.org/10.1002/jssc.702041of14 (WoS - Q2, Impact Factor 2.8; Scopus - Процентиль 66%, CiteScore 6.1 согласно 2024 году). CRediT: validation, writing – original draft, experimentation.

Диссертацияның зерттеу және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.

Бұл зерттеу келесі жобалар аясында орындалды:

- ҚР БҒМ гранттық қаржыландыруы бойынша 2020–2022 жылдарға арналған ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобалар: «Қазақстан азық-түлігінің қауіпсіздігін қамтамасыз етуге арналған жоғары сезімтал әдістерді жетілдіру және әзірлеу» тақырыбы, ЖТН AP08857501;

- ҚР ҒЖБМ гранттық қаржыландыруы бойынша 2023–2025 жылдарға арналған ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық жобалар: «Жүзімнің өнімділігін арттыруға арналған биопрепаратты әзірлеу» тақырыбы, ЖТН AP19680563;

- ҚР ҒЖБМ «Жас ғалым» жобасы аясындағы жас ғалымдардың зерттеулерін гранттық қаржыландыруы бойынша 2024–2026 жылдарға арналған жоба: «Жүзімдегі пестицидтердің қалдық мөлшерін талдаудың жоғары сезімтал "жасыл" әдістерін әзірлеу» тақырыбы, ЖТН AP22685606.