

Отзыв

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Латкина Томаса Борисовича

на тему

«Скрининг и определение органических атмосферных поллютантов в арктическом регионе методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения»

по специальности – 1.4.2. – Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность

В течение последних десятилетий внимание исследователей сфокусировано на проблемах загрязнения атмосферы в Арктике – глобальном накопителе химических соединений за счет холодного климата. При этом Арктика – и наиболее доступный объект изучения долговременного загрязнения атмосферы как приоритетными экотоксикантами, для которых существуют нормативные акты по контролю и определению их в атмосфере, так и новыми (*эмерджентными*) загрязнителями. Для последних – соответствующих нормативных актов пока нет. Большинство литературных данных по исследованию арктической среды посвящено целевому определению стойких поллютантов (ПАУ и галогенированные органические соединения). Недостаточное внимание уделено вопросам поиска, идентификации и определения атмосферных поллютантов, поступающих в арктический регион как из локальных антропогенных и природных источников, так и за счет глобальной циркуляции воздушных масс. Недооцененной группой являются и азотсодержащие органические загрязнители, в первую очередь, пиридин и его производные. Решению этих **актуальных** задач, способствующих формированию эффективной системы аналитического контроля объектов окружающей среды Арктики, и посвящена диссертационная работа Томаса Борисовича Латкина,

Научная новизна диссертационного исследования

Впервые проведен нецелевой скрининг органических соединений в пробах снега на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, позволивший идентифицировать новые для Арктики атмосферные загрязнители, включая токсичные производные пиридина и амиды жирных кислот.

Предложена аналитическая схема скрининга и определения полуволетучих органических загрязнителей в снеге, сочетающая твердофазную микроэкстракцию с перемешиванием и термодесорбционную двумерную газовую хроматографию – масс-спектрометрию высокого разрешения.

Методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии установлено, что торфяные пожары являются важным источником поступления пиридина и его производных в атмосферу. Показано, что неполное сгорание торфа приводит к эмиссии в атмосферу значительных количеств (до 200 мг/кг) пиридина и более 20-ти его производных.

производных в атмосферу. Показано, что неполное сгорание торфа приводит к эмиссии в атмосферу значительных количеств (до 200 мг/кг) пиридина и более 20-ти его производных.

Практическая значимость

Разработана методология и подходы к скринингу и определению органических загрязнителей в арктическом снеге на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа методом двумерной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения, по результатам которых идентифицированы более 130 органических соединений различных классов, что крайне актуально для развития экоаналитического мониторинга загрязнения атмосферы Арктики.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием современных методов физико-химического анализа, научного оборудования для хроматографических и масс-спектрометрических исследований, их согласованностью с литературными данными.

Соответствие научной специальности

Диссертационная работа Латкина Томаса Борисовича соответствует пункту 2 «Методы химического анализа» и пункту 10 «Анализ органических веществ и материалов» паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки). Решаемые в диссертационной работе задачи также полностью соответствуют указанной специальности.

Объем и структура работы. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, общих выводов и списка используемых литературных источников (184). Материал изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 22 таблицы.

В **Литературном обзоре** систематизированы общие сведения относительно атмосферных загрязнителей (поллютантов) в Арктике. Обсуждаются источники их поступления в атмосферу Арктики. Особое внимание уделено методам пробоподготовки при исследовании атмосферного воздуха и снега, аналитическим методам контроля загрязнителей, их идентификации методами хроматомасс-спектрометрии при целевом и нецелевом анализе.

В **Экспериментальной части** описаны объекты исследования, реактивы и материалы, научное оборудование, методы и методики анализа.

Целью диссертационного исследования Латкина Т.Б. явилось развитие методологии скрининга и определения атмосферных поллютантов в пробах снега методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения как индикаторов оценки загрязнения воздушной среды Арктики.

Для реализации поставленной цели диссертанту необходимо было предложить новые подходы к подготовке проб и анализу арктического снега для нецелевого скрининга загрязнителей и определения атмосферных поллютантов различных классов; разработать аналитическую схему и изучить химический состав продуктов неполного сгорания торфа как потенциального источника пиридина и его производных в атмосфере Арктики, а также апробировать предложенные подходы для получения новых знаний о компонентном составе и концентрациях органических атмосферных поллютантов в арктическом снеге.

В диссертационной работе проведены анализы экстрактов проб снега, продуктов горения и пиролиза торфа. Снег является хорошей депонирующей матрицей и накапливает загрязнители как во время снегопада, так и после его выпадения на землю. Диссертантом проведен нецелевой скрининг и хроматомасс-спектрометрическое определение органических загрязнителей в арктическом снеге, спецификой которого является отсутствие предварительной информации о составе исследуемого объекта. Сезонные пробы снежного покрова, отобранные от самой южной точки материкового побережья вблизи архипелага Новая Земля и в крайней северной его части, выявили наличие более ста органических загрязнителей.

Диссертант принял во внимание, что наиболее эффективными в роли масс-анализаторов для проведения анализа сложных смесей являются времяпролетные анализаторы и анализаторы на основе орбитальной ионной ловушки. Для хроматографического разделения им использована комбинация двух капиллярных колонок: неполярная и среднеполярная. Хроматограммы экстрактов проб снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа, отличались существенно меньшим количеством детектируемых компонентов по сравнению с архипелагом Новая Земля.

Изучение образцов снега, отобранных на островах архипелага, представляет исключительный интерес с учетом труднодоступности Земли Франца-Иосифа, и, как следствие, практически полного отсутствия каких-либо литературных данных о загрязнении воздушной среды в данном районе. Автором диссертационного исследования установлено, что среди наиболее приоритетных хлорсодержащих органических поллютантов доминировал 1,2-дихлорбензол, содержание которого в пробах снега, отобранных на архипелаге Новая Земля, составило 1.5–14 нг/кг, что существенно меньше, чем в образцах с более удаленной от материка Земли Франца-Иосифа (0.3–0.7 нг/кг).

Нецелевой анализ снега выявил и особый класс биомаркеров – амиды жирных кислот (основной – олеоамид), дающие характерный осколочный ион C_2H_5NO с m/z 59, возникающий в результате перегруппировки Маклафферти.

Учитывая низкие концентрации загрязнителей в арктическом снеге, диссертант особое внимание уделил разработке подходов к пробоподготовке, позволяющих извлекать и эффективно концентрировать максимально широкий круг химических соединений. Интересной находкой диссертанта явилась реализованная твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) с перемешиванием. В качестве сорбента выбраны магниты с сорбционным покрытием на основе ПДМС и ПЭГ. После проведения серии специальных экспериментов предпочтение было отдано первому. В исследуемом температурном интервале (от 50 до 600 °С) все образующиеся продукты термодесорбции и пиролиза подвергались криоулавливанию. Предложенный диссертантом метод ТФМЭ с перемешиванием в сочетании с газовой хроматографией (ГХ) – масс-спектрометрией высокого разрешения для анализа высокочистых проб арктического снега с одновременной идентификацией полуволетучих органических соединений, характеризуется экспрессностью, экологичностью и высокой чувствительностью на уровне десятков пг/л. Применение двумерной ГХ позволило автору диссертационной работы идентифицировать пять антропогенных загрязнителей вместо одного ложноположительного результата. По результатам нецелевого скрининга выявлено свыше 200 соединений различных классов: алкилнафталины и тетрагидроалкилнафталины, а также алкилбензолы, хлорированные бифенилы, бромированные дифениловые эфиры, хлорорганические пестициды. Триэтилфосфат оказался единственным представителем

фосфорорганических соединений, обнаруженных в пробах снега,

При исследовании образцов талой воды особое внимание уделялось поиску экологически значимых и приоритетных органических ксенобиотиков. Обнаружено около 120 различных соединений. Наиболее широко представлены полиэтиленгликоли или этоксилированные гликоли.

Диссертантом показано, что среди обнаруженных азотсодержащих соединений, в основном, доминируют амиды и производные пиридина (в наибольшем количестве 3-гидроксипиридин). Идентификация амидов с использованием только данных МС оказалась довольно сложной задачей. С этой целью автором независимо привлечены и индексы удерживания.

Лесные и торфяные пожары, пиролиз биомассы могли быть причиной появления азотсодержащих экотоксикантов в Арктическом снеге. Для подтверждения данной гипотезы диссертантом методом пиролитической одномерной хромато-масс-спектрометрии, позволяющим варьировать температуру пиролиза и проводить его как в инертной, так и в окислительной атмосфере, изучен процесс пиролиза торфа и влияния его условий на образование пиридинов. Установлено, что окислительная атмосфера приводит к полному окислению пиридинов. Максимальные концентрации и количества обнаруженных пиридиновых производных выявлены при недостатке кислорода и температуры около 500 °С, что характерно для реальных условий торфяных пожаров. Важным наблюдением диссертанта является соответствие между уровнями пиридина и алкилпиридинов, полученных независимыми методами сжигания торфа с последующим анализом ГХ-ГХ/МСВР в автономном режиме продуктов сгорания и пиролитической одномерной газовой хромато-масс-спектрометрией в инертной атмосфере

Таким образом, делается заключение, что тлеющий торф может быть причиной появления пиридина и низших алкилпиридинов в атмосфере. Обнаруженные диссертантом производные фурана могут также быть результатом пиролиза биомассы.

По тексту диссертации возникли вопросы.

1. В работе утверждается, что повышение температуры пиролиза способствует образованию все более тяжелых алкильных производных (стр. 115). Но если под «более тяжелыми производными» подразумеваются соединения с большей молярной массой, то 2-метил-, 3-метил-, 4-метил- пиридины едва ли можно отличить по массе: они являются лишь структурными изомерами, в отличие от пиридина и 2,6-диметилпиридина.
2. На стр. 68 отмечено, что ... *перед проведением анализа талой воды исследована проба сравнения в виде деионизованной воды. ...обнаружено большое количество веществ, внесенных на стадии пробоподготовки, а также ...во время экспедиции. Данные компоненты учтены при идентификации экотоксикантов в пробах талой воды...*

Такой подход представляется не совсем логичным. Казалось бы, сначала надо приложить максимум усилий, чтобы для «холостого» образца получить максимально незагруженный профиль (использование реагентов более высокой чистоты, другой посуды, специальных подходов в пробоподготовке и пр.).

3. В таблице 9 представлено *Количественное содержание приоритетных поллютантов*. Не совсем понятно, как проведена количественная оценка по имеющимся масс-спектрам. В идеале необходимо иметь калибровочные смеси с известным содержанием всех интересующих компонентов для сопоставления величины аналитического сигнала в образцах с известной концентрацией соединения и соответствующей величины аналитического сигнала в реальных пробах.
4. На стр. 88-89. Явная ошибка в нумерации рисунков. Скорее всего, в тексте должны быть ссылки на рис. 33 и 34, а не на 48 и 49.
5. Остается неясной причина невозможности воспроизводимого и высокочувствительного определения ряда полициклических ароматических углеводородов.
6. Положения, выносимые на защиту, носят декларативный характер
7. Есть замечания стилистического характера:
 - Довольно часто встречаются опечатки: стр.6, 24,29,30, 34, 38, 39, 40, 44, 56, 58, 59, 60, 76 и т.д.; некоторые аббревиатуры вводятся без предварительной расшифровки; в тексте часто автор использует возвратные формы глаголов (*...пробы снега предварительно очищались; ... отбирались; ... отбор проб осуществлялся* и т.д.); стр. 99, *...двадцать пять хроматографических пиков были присуждены пиридину...*; стр. 106, *...полный круг соединений*; стр. 122 *хромато-масс-спектроскопия* вместо хроматомасс-спектрометрия.
 - есть неудачные выражения (*количественные ионы*, стр. 58); стр.94 *...полярный гетероатом...*; стр. 65, Рис. 17. Масс-спектр метилпропилбензола. О каком позиционном изомере идет речь? Аналогичный вопрос относительно соединения *дихлорбутена* (стр. 75, табл. 9);
 - на стр. 76 *...появление фенолов, включая бензиловый спирт...* Но бензиловый спирт не относится к классу фенолов; стр. 97, *... в атмосферу попадает большое количество продуктов горения, содержащие не только окись углерода, но также продукты неполного сгорания* (но СО – тоже продукт неполного сгорания).

Возникшие замечания и вопросы несколько снизили самое благоприятное впечатление от выполненного интересного и актуального диссертационного исследования. При этом важно отметить, что работа хорошо продумана, отличается логической последовательностью всех выполненных этапов эксперимента, что и обеспечило успешное решение поставленной задачи.

Заключение

Диссертация Латкина Томаса Борисовича является цельной и завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий и содержит решение важной задачи: Скрининг и определение органических атмосферных поллютантов в арктическом регионе методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа прошла широкую апробацию. По результатам проведенных

исследований опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus, а также 11 тезисов докладов в материалах научных конференций. Положения, выносимые на защиту, выводы, сформулированные в диссертации, строго аргументированы и соответствуют экспериментальным данным. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов.

Результаты работы доложены на представительных научных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Латкина Томаса Борисовича «Скрининг и определение органических атмосферных поллютантов в арктическом регионе методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения» является завершённым квалификационным научным исследованием, выполненным на актуальную тему на высоком научном уровне, обладает научной новизной и практической значимостью и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335, от 02.08.2016 г. № 748, от 29.05.2017 г. № 650, от 28.08.2017 г. № 1024, от 01.10.2018 г. № 1168, от 26.05.2020 г. № 751), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Латкин Томас Борисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности – 1.4.2. – **Аналитическая химия** (химические науки)

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Профессор кафедры органической химии

Института химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Карцова Людмила Алексеевна

Контактные данные: e-mail: kartsova@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы: 198504, Россия, Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский просп., д. 26, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Тел.: +7(812)428-40-44; e-mail: l.kartsova@spbu.ru

Подпись сотрудника

Карцова Л.А.

удостоверяю:

23.10.2024

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей



И.о. начальника
отдела кадров № 3
Константинова

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>