

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУН
«Институт физической химии
и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
РАН (ИФХЭ РАН)»
член-корреспондент РАН
Буряк А. К.

«19» августа 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)» на диссертационную работу **Латкина Томаса Борисовича** «Скрининг и определение органических атмосферных поллютантов в Арктическом регионе методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

1. Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Латкина Томаса Борисовича выполнена в Лаборатории экоаналитических исследований Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» и посвящена решению актуальной научной проблемы аналитической химии – развитию методологии скрининга и определения атмосферных органических микрополлютантов в снеге как маркере загрязнения атмосферного воздуха Арктики.

Глобальное потепление, наиболее ярко проявляющееся в изменении климата в высоких широтах, а также активное хозяйственное освоение Арктики, обуславливают изменение экологической ситуации и оказывают негативное воздействие на уязвимые экосистемы арктического региона. Одним из важных аспектов такого воздействия является загрязнение атмосферы и появление большого числа новых (эмерджентных) поллютантов. Ситуация осложняется глобальным переносом поллютантов с воздушными массами и накоплением их в полярных областях. Для глубокого понимания происходящих изменений загрязненности атмосферного воздуха в Арктике и надежного прогнозирования их экологических и социально-экономических последствий особое значение приобретает по-

лучение информации о компонентном составе и уровнях концентраций как известных, так и новых атмосферных поллютантов. При этом в качестве объекта исследования может быть использован снежный покров, постоянно присутствующий в высоких широтах и являющийся деponирующей матрицей для атмосферных поллютантов.

Идентификация и определение максимально широкого круга летучих органических соединений в снеге в следовых концентрациях является чрезвычайно сложной задачей, требующей применения наиболее современных хроматомасс-спектрометрических методов анализа и специфических подходов к пробоподготовке. При этом существующая нормативно-методическая база мониторинга загрязнения атмосферного воздуха не отвечает таким задачам и предусматривает целевое определение небольшого числа приоритетных соединений. На преодоление данного разрыва направлено диссертационное исследование Т.Б. Латкина, включающее решение целого комплекса задач пробоподготовки, целевого определения и нецелевого скрининга летучих и полунлетучих соединений в арктическом снеге наиболее современными методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения.

2. Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, пять глав, выводы, список литературы (184 наименования), изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 22 таблицы.

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, дана информация об апробации работы и сделанных публикациях по ее результатам. Дана характеристика личного вклада соискателя в выполненные исследования.

Сформулированная соискателем цель работы состояла в разработке современных подходов к скринингу и определению атмосферных поллютантов Арктики методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения.

В первой главе (обзоре литературы) приведены общие сведения об органических поллютантах в атмосфере Арктики, рассмотрены источники их поступления и процессы переноса в высокие широты. Описаны методы пробоподготовки и анализа при исследовании атмосферного воздуха и снега. Описаны методы идентификации и определения полунлетучих органических поллютантов при нецелевом и целевом анализах методами хроматографии и масс-спектрометрии. Показаны преимущества и перспективность методов

двумерной газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения для решения поставленных задач.

Во второй главе (экспериментальной части) описаны оборудование и реагенты, используемые в работе, процедуры пробоотбора и пробоподготовки, а также хроматомасс-спектрометрического анализа исследуемых образцов снега и продуктов горения торфа.

В третьей главе автором обосновывается выбор двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения на основе времяпролетного масс-анализатора для нецелевого скрининга и определения широкого круга атмосферных поллютантов в ультраследовых концентрациях в арктическом снеге на примере исследования реальных образцов, отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа. Полученные результаты убедительно показывают преимущество предложенного подхода по сравнению с ГХ-МС на основе квадрупольного масс-анализатора и включают обнаружение и предположительную идентификацию более 200 органических соединений различных классов в концентрациях от нескольких нг/кг. Многие идентифицированные соединения ранее не были описаны как атмосферные поллютанты Арктики. Отдельное внимание уделено обнаружению в снеге пиридина и его алкилпроизводных, отличающихся высокой токсичностью.

Четвертая глава посвящена идентификации продуктов неполного сгорания торфа как источника пиридина и его производных в атмосферном воздухе. Предложены методические решения по моделированию горения торфа в лабораторных условиях с отдельным сбором аэрозольных частиц и газообразных продуктов, их идентификации и определения методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения и пиролитической ГХ-МС. На этой основе идентифицировано свыше 1100 индивидуальных соединений различных классов как основных продуктов горения торфа, 200 из них отнесены к азотсодержащим органическим соединениям, в том числе пиридин и 24 его производных. По результатам количественного анализа было установлено, что эмиссия пиридинов в атмосферу при сгорании торфа превышает 200 мг/кг торфа. Установлено, что наиболее активное образование пиридинов происходит при недостатке кислорода и температуре около 500 °С, что соответствует реальным условиям торфяных пожаров. Это позволило рассматривать последние как важнейший источник поступления пиридинов в атмосферу.

В пятой главе автором предложен простой и высокочувствительный подход к пробоподготовке проб снега, основанный на применении твердофазной микроэкстракции с перемешиванием (SBSE) в сочетании с термодесорбционной газовой хроматографией – масс-спектрометрией высокого разрешения (ТД-ГХ-МСВР) для скрининга и определения

широкого круга органических атмосферных поллютантов различных классов. Приведено обоснование выбора условий пробоподготовки проб снега с использованием магнитных мешальников с сорбционным покрытием на основе полидиметилсилоксана. Представлены результаты валидации и апробации разработанной методики SBSE-ТД-ГХ-МСВР целевого определения для 62 аналитов из списка 76 приоритетных органических поллютантов. Показано, что количественное определение возможно для 32 соединений с линейным диапазоном, охватывающим 3-4 порядка и пределами обнаружения от десятков пг/кг, что на 1-3 порядка ниже по сравнению с методиками на основе жидкость-жидкостной экстракции. Показана эффективность предлагаемого подхода для нецелевого скрининга неполярных и слабополярных соединений в снеге, позволившего предположительно идентифицировать свыше 200 соединений различных классов.

В разделе выводы подведен итог выполненных исследований, сформулированы основные выводы, полностью соответствующие поставленным целям и задачам.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым на соискание степени кандидата наук.

3. Новизна, достоверность и практическая ценность полученных результатов

Новизна полученных соискателем результатов не вызывает сомнений и заключается в следующих аспектах:

1. Разработана оригинальная аналитическая схема нецелевого скрининга и определения полувolatile органических загрязнителей в снеге, сочетающая твердофазную микроэкстракцию с перемешиванием и термодесорбционную газовую хроматографию – масс-спектрометрию высокого разрешения.
2. С использованием разработанных подходов впервые проведены исследования химического состава снега на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, идентифицирован широкий круг новые для Арктики атмосферных поллютантов.
3. Предложен новый подход к детальному изучению продуктов горения торфа, основанный на использовании двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения и пиролитической ГХ-МС. С его использованием среди продуктов неполного сгорания впервые идентифицированы и количественно определены пирин и его производные. Установлено, что торфяные пожары являются важным источником их поступления в атмосферу.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке комплекса методических решений для скрининга и определения органических поллютантов в снеге для развития системы экоаналитического мониторинга загрязнения атмосферы Арктики.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием наиболее современных методов инструментального анализа, грамотной статистической обработкой экспериментальных данных, валидацией разработанных аналитических методик в соответствии с принятыми международными нормами, анализом литературных данных по теме исследования.

3. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные Т.Б. Латкиным научные результаты рекомендуются для использования в практике экологического мониторинга, осуществляемого Росгидрометом, а также при проведении исследований в области хроматографических и масс-спектрометрических методов анализа объектов окружающей среды в ряде научных и научно-образовательных организаций: Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Северном (Арктическом) федеральном университете имени М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Федеральном исследовательском центре комплексного изучения Арктики РАН, а также в иных организациях.

4. Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В разделе 2.3 (с. 45), посвященной методу отбора проб, отсутствует информация о пробе сравнения при анализе снега. Как учитывалось возможное наличие в исследуемых образцах фоновых загрязнителей, источником которых является используемая посуда, растворители, материалы и пр.?

2. В разделе 5.3 (с. 132) описывается апробация разработанного подхода на реальном объекте (талой воде) и идентификация ряда новых поллютантов, при этом не рассматриваются возможные источники их поступления в окружающую среду. Имеются ли у соискателя какие-то предположения на этот счет?

3. В работе используется англоязычная аббревиатура SBSE для метода твердофазной микроэкстракции с перемешиванием. Обосновано ли это?

4. Использовались ли хроматографические индексы удерживания как дополнительный критерий идентификации аналитов? Автор не привел значения индексов удерживания в табл. 8 (с. 69) и табл. 22 (с. 137).

5. В работе встречаются немногочисленные опечатки и стилистические ошибки.

Сделанные выше замечания являются частными и не влияют на общую положительную оценку работы.

5. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, в том числе 3 статьи в ведущем международном журнале, индексируемом в базах данных Web of Science и Scopus (первый квартиль, Q1). Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

По объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Латкина Томаса Борисовича «Скрининг и определение органических атмосферных поллютантов в Арктическом регионе методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Латкин Томас Борисович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Латкина Т.Б. рассмотрены и одобрены на заседании расширенного лабораторного коллоквиума Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН «26» июля 2024 г., протокол № 1 от 26.07.2024 г.

На заседании присутствовали:

директор института член-корреспондент РАН Буряк А.К.; профессор Фомкин А.А.;
доктора наук: Ставрианиди А.Н., Чугреев А.Л.;
кандидаты наук: Карнаева А.Е., Милюшкин А.Л., Миненкова И.В., Петухова Г.А.,
Пыцкий И.С., Самухина Ю.В., Ульянов А.В., Хабаров В.Б., Школин А.В., Шолохова
А.Ю., Якубов Э.С.

Зам. председателя коллоквиума

к.х.н., в.н.с.

И.С. Пыцкий



Секретарь коллоквиума

к.ф.-м.н., н.с.

Ю.В. Самухина



Отзыв составил:

Пыцкий Иван Сергеевич,

к.х.н.,

в.н.с. лаборатории физико-химических

основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

Института физической химии и

электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

E-mail: ivanpic4586@gmail.com

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, стр.4

Тел. +7(495) 954-86-73, +7(495) 955-46-01

И.С. Пыцкий

