

На правах рукописи



**Латкин Томас Борисович**

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

**1.4.2 – Аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Архангельск  
2024**

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».

**Научный руководитель:** **Косяков Дмитрий Сергеевич**  
кандидат химических наук, доцент, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

**Официальные оппоненты:** **Карцова Людмила Алексеевна,**  
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Азарян Алиса Андреевна,**  
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**

Защита состоится 21 ноября 2024 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет" <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Киселева  
Наталья Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Арктический регион является зоной стратегических интересов Российской Федерации, что связано с наличием в Арктике больших запасов природных ресурсов, а также перспективами развития транспортных коридоров, прежде всего Северного морского пути. С активизацией хозяйственной активности человека в высоких широтах антропогенная нагрузка на хрупкие арктические экосистемы возрастает, что делает актуальной задачу создания и совершенствования эффективной системы аналитического контроля объектов окружающей среды Арктики. Особое внимание должно уделяться вопросам поиска, идентификации и определения приоритетных и новых (эмерджентных) атмосферных поллютантов, поступающих в арктический регион как из локальных антропогенных и природных источников, так и за счет глобальной циркуляции воздушных масс. Холодный климат способствует их накоплению в высоких широтах за счет конденсации (эффект «холодного пальца») и низкой скорости разложения. При этом в качестве уникальной депонирующей матрицы для разнообразных летучих и полуметучих соединений выступает арктический снег, постоянно присутствующий в наиболее высоких широтах и являющийся наиболее доступным объектом исследования для оценки долговременного загрязнения атмосферы.

Существующая нормативная и методическая база мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в высоких широтах не соответствует современному уровню развития инструментального химического анализа и опирается преимущественно на применение методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии низкого разрешения с использованием квадрупольных масс-анализаторов, а также традиционных методов пробоподготовки водных образцов, основанных на применении жидкость-жидкостной экстракции. Это ограничивает возможности нецелевого поиска и идентификации многочисленных поллютантов, присутствующих в следовых количествах, и позволяет проводить преимущественно целевое определение узкого круга приоритетных соединений.

Преодоление указанных проблем возможно за счет внедрения в аналитическую практику наиболее эффективных методов разделения, основанных на технике двумерной газовой хроматографии, а также масс-спектрометрического детектирования высокого разрешения, обеспечивающего надежную идентификацию аналитов и высокую чувствительность анализа при сканировании широкого диапазона масс. Учитывая низкие концентрации поллютантов в арктическом снеге, особое внимание должно уделяться и разработке специфических подходов к пробоподготовке, позволяющих извлекать и эффективно концентрировать максимально широкий круг химических соединений и минимизировать вероятность контаминации исследуемых образцов за счет отказа от многостадийных процедур и использования больших объемов органических растворителей.

Разработка и совершенствование соответствующей аналитической методологии должны способствовать получению новых знаний о компонентном составе и уровнях органических атмосферных поллютантов в малоизученном

российском секторе Арктики. Важным аспектом применения новых подходов к исследованию атмосферных поллютантов является установление важнейших источников загрязнения атмосферы высоких широт и оценка вклада в них лесных и торфяных пожаров, что позволит в перспективе прогнозировать изменение экологической ситуации в регионе.

**Цель работы** – развитие методологии скрининга и определения атмосферных поллютантов в снеге методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения, как индикаторов оценки загрязнения воздушной среды Арктики.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Разработка новых подходов к подготовке проб и анализу арктического снега для нецелевого скрининга загрязнителей и определения атмосферных поллютантов различных классов;
2. Разработка аналитической схемы и изучение химического состава продуктов неполного сгорания торфа как потенциального источника пиридина и его производных в атмосфере Арктики;
3. Апробация разработанных подходов для получения новых знаний о компонентном составе и концентрациях органических атмосферных поллютантов в арктическом снеге.

**Научная новизна** выполненных исследований:

1. Впервые проведен нецелевой скрининг органических соединений в отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа пробах снега, позволивший идентифицировать новые для Арктики атмосферные поллютанты;
2. Методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии установлено, что торфяные пожары являются важным источником поступления пиридина и его производных в атмосферу;
3. Разработана аналитическая схема скрининга и определения полуволетучих органических загрязнителей в снеге, сочетающая твердофазную микроэкстракцию с перемешиванием и термодесорбционную газовую хроматографию – масс-спектрометрию высокого разрешения.

**Практическая значимость** диссертационного исследования заключается в разработке подходов к скринингу и определению органических поллютантов в снеге, которые могут найти применение для развития экоаналитического мониторинга загрязнения атмосферы Арктических территорий.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Подход к нецелевому поиску и определению атмосферных поллютантов в арктическом снеге с применением методов двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения.
2. Подход к пробоподготовке образцов снега для идентификации и определения полуволетучих соединений с применением твердофазной микроэкстракции

с перемешиванием и последующим анализом методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии.

3. Результаты идентификации и определения новых атмосферных поллютантов в образцах снега, отобранных на архипелагах Новая Земля, и Земля Франца-Иосифа.

4. Результаты идентификации и определения пиридина и его производных в продуктах горения торфа как важнейшего источника их поступления в атмосферу.

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в WoS и Scopus, а также 11 тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде докладов на следующих научных конференциях: 18<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup>, 21<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry (2017 г. – Португалия, 2019 г. – Польша, 2021 г. – Сербия), XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (2018 г., Словения), 66<sup>th</sup>, 67<sup>th</sup> Conference of the American Society for Mass Spectrometry (2018 и 2019 г.г., США), IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (2020 г., Краснодар), VII, IX, X Всероссийские конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (2019, 2021 и 2023 г.г., Москва).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, общих выводов и списка используемых источников. Материал изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 22 таблицы, в списке используемых источников 184 источника.

Личный вклад соискателя – обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования по нецелевому скринингу и определению атмосферных органических поллютантов в Арктическом снеге методами ГХ-ГХ-МСВР, установлению основных источников поступления пиридинов и его производных в атмосферу Арктики, повышению чувствительности анализа следовых количеств органических поллютантов в снеге с помощью SBSE в сочетании с ТД-ГХ-МСВР, интерпретации полученных результатов, подготовке докладов и выступлений на конференциях. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания Лаборатории экоаналитических исследований Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета, проект № FSRU–2024–0003 "Техногенные и природные поллютанты арктической зоны Российской Федерации: уровни загрязнения, миграция и трансформация".

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение

Обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и его задачи, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

### Обзор литературы

Рассмотрены и систематизированы общие сведения как о приоритетных, так и новых (эмерджентных) атмосферных поллютантах в Арктике. Проанализированы данные об источниках их поступления и переносе в атмосфере Арктики. Основное внимание уделено аналитическим методам их контроля, в том числе методам пробоподготовки при исследовании атмосферного воздуха и снега, а также методам идентификации и определения полуволетучих органических поллютантов методами хроматомасс-спектрометрии при целевом и нецелевом анализе.

### Оборудование, материалы и техника эксперимента

Анализы методом двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения экстрактов проб снега, экстрактов проб продуктов горения торфа и пиролиз проб торфа проводили с использованием системы двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения Pegasus GC-HRT+ 4D (LECO, США), с автосамплером MPS (Gerstel, Германия). Для хроматографического разделения использовали комбинацию двух капиллярных колонок: неполярная Rxi-5ms (30м × 0.25 мм, 0,25 мкм) и среднеполярная Rxi-17ms (1м × 0.25 мм, 0,25 мкм) (Restek, США).

Анализ методом пиролитической ГХ-МС проводили с использованием системы, состоящей из хроматомасс-спектрометра Shimadzu QP 2010 Plus (Shimadzu, Япония) и пиролизера EGA/PY-3030D (Frontier lab, Япония). Хроматографическое разделение осуществляли на капиллярной колонке HP-5ms (30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) (Agilent, США).

Термодесорбционный ГХ-МС анализ магнитных мешальников с сорбционным покрытием проводили с использованием двухстадийного термодесорбера UNITY-XR (Markes, США) и ГХ-МСВР системы Exactive GC Orbitrap (Thermo, США), состоящей из газового хроматографа Trace 1310, автосамплера TriPlus RSH и масс-анализатора с орбитальной ионной ловушкой.

Для верификации полученных данных использовали стандартный образец приоритетных полуволетучих органических поллютантов MegaMix 8270 (Restek, США), содержащий 76 компонентов. В качестве внутренних стандартов использовали смесь 6 дейтерированных соединений SV Internal Standard Mix (Restek, США).

При изучении продуктов горения торфа использовали стандартные образцы пиридина и его производных (2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2,6-диметил-, 3,5-диметил-, 2,4,6-триметил-, 2,3,5-триметил-, 3-гидроксипиридин) производства Alfa Aesar (Германия), а также пиридин-*d*5 (>99%, Deutero GmbH, Германия).

Пробы арктического снега отбирали в ходе нескольких экспедиций «Арктического плавучего университета» САФУ и Росгидромета на исследовательском судне на островах архипелагов Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, о. Вайгач, побережье большеземельской тундры в Ненецком автономном округе в период с 2016 по 2022 г. Извлечение и концентрирование аналитов проводили трехкратной экстракцией дихлорметаном из кислой и щелочной среды с последующим объединением и упариванием экстрактов (методика ЕРА 8270).

### Нецелевой скрининг и определение органических поллютантов в арктическом снеге

Спецификой нецелевого скрининга является отсутствие предварительной информации о составе исследуемого объекта. Когда общее количество соединений в смеси превышает несколько сотен, выбор лучших хроматографических условий становится ключевым фактором. Применение нами современных методов обработки хроматомасс-спектрометрических данных, обеспечило получение высококачественных масс-спектров, в то время как определение точных масс молекулярных и фрагментных ионов позволило провести идентификацию аналитов. При этом во многих случаях лишь применение двумерной газовой хроматографии позволило добиться надежной идентификации аналитов. Например, разделение в одномерном режиме газовой хроматографии образца снега, отобранного на территории мыса Белый нос (Ненецкий АО), обеспечило правильную форму пика №63 (рис. 1) с временем удерживания 425,5 с. Однако, идентификация соединения с использованием библиотечного поиска привела к получению ложноположительного результата, на что указывало присутствие ряда ионов, которые не могли иметь общее происхождение исходя из элементных составов.

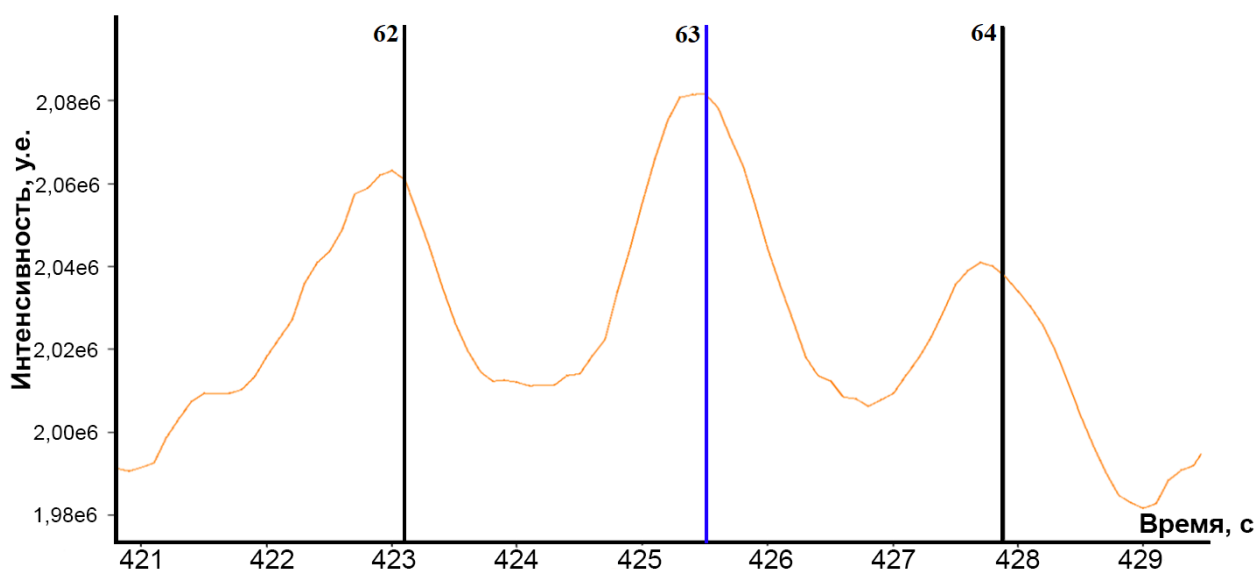


Рисунок 1. Фрагмент хроматограммы экстракта снега (м. Белый нос) по полному ионному току.

Применение двумерной газовой хроматографии позволило выделить из пика № 63 четыре хорошо разделенных компонента, а в результате деконволюции

обнаружили еще одно коэлюирующееся соединение (рис. 2). К ним относятся гексаметилциклотрисилоксан (компонент фазы колонки), разветвленный алкан, (1-метилпропил)бензол, ацетофенон, а также *o*-крезол. Таким образом, была достигнута идентификация 5 антропогенных загрязнителей вместо одного ложноположительного результата.

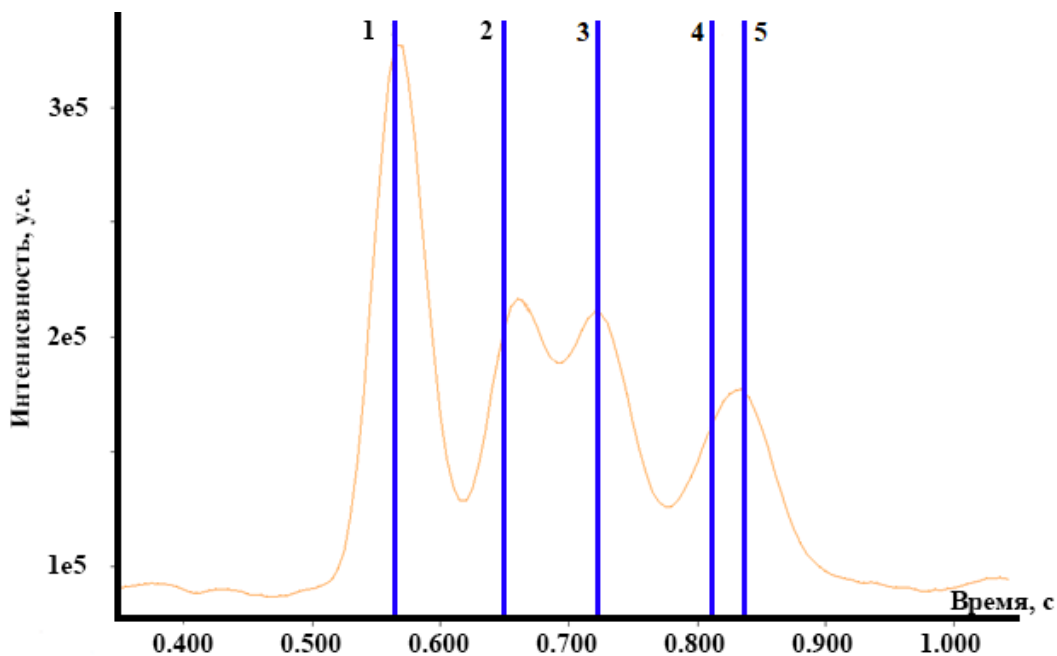


Рисунок 2. Хроматограмма (полный ионный ток) образца снега (м. Белый нос) на второй колонке при времени удерживания на первой колонке 425,5 с.

В ходе исследования массива реальных образцов снега особое внимание уделяли поиску экологически значимых и приоритетных органических экотоксикантов (фенолов, пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, хлорорганических соединений). В образцах, отобранных на островах архипелага Новая Земля выявили более ста органических соединений (спирты и эфиры, карбонильные соединения, жирные кислоты и сложные эфиры, амиды, другие N-содержащие соединения и пр.). Часто наблюдаемые в пробах окружающей среды галогенированные органические соединения, фталаты и ПАУ не были обнаружены или присутствовали в следовых концентрациях. Лишь 11 идентифицированных соединений отнесены к числу приоритетных поллютантов из списка Агентства по охране окружающей среды США (табл. 1). К впервые обнаруженным соединениям относятся полиалкоксилированные спирты. Их образование в атмосфере может быть связано с фотоокислением алифатических углеводородов. Особого внимания заслуживает обнаружение в ряде образцов пиридина, относящегося к приоритетным поллютантам с высокой токсичностью и канцерогенными свойствами, а также ряда его алкилпроизводных. Ранее данные соединения были идентифицированы в атмосферном воздухе, снеге и дождевой воде в различных регионах планеты, что говорит о глобальном атмосферном переносе как основном пути их поступления в



Арктику. Высказано предположение о предполагаемом источнике поступления пиридинов в атмосферу – горение биомассы.

Таблица 1. Содержание приоритетных загрязняющих веществ в пробах арктического снега, отобранных на архипелаге Новая Земля, нг/кг.

Пробы\Компоненты		А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К
зал. Макка	1	400	-	140	81	10	30	-	50	1	1
	2	320	3	210	120	12	-	-	60	2	2
п. Варнек	1	-	-	570	200	32	20	-	50	3	1
	2	1100	-	540	380	22	240	-	50	3	1
	3	-	-	40	9	5	-	-	40	2	2
о. Вайгач	1	-	-	290	57	26	-	540	40	2	2
	2	-	-	50	-	-	-	-	30	2	2
	3	150	1	1502	67	11	70	80	50	3	2
м. Иностраный	1	-	-	-	-	10	-	-	-	2	2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
	3	-	-	60	17	80	2	-	30	2	1
м. Желаний	1	70	10	120	48	6	-	10	50	20	10
	2	-	-	70	12	7	-	-	40	30	20
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	10	4
м. Белый Нос	1	-	-	-	38	4	-	-	-	2	1
	2	160	1	-	62	20	-	-	100	20	1
	3	-	-	30	3	-	-	-	20	1	0.1
зал. Русская Гавань	1	-	-	20	20	-	-	-	20	-	-
	2	-	-	70	17	20	-	-	30	-	-
	3	-	-	100	-	-	-	-	40	2	-

А – пиридин, Б – бромформ, В – фенол, Г – бензиловый спирт, Д – 3-метилфенол, Е – дихлорбутен, Ж – 3,4-диметилфенол, З – диметилфталат, И – флуорантен, К – пирен, «-» – не обнаружено.

В целом, с удалением от центров хозяйственной деятельности и увеличением географической широты уровень загрязнения снега закономерно снижается. Хроматограммы экстрактов образцов снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа, отличались существенно меньшим количеством детектируемых компонентов и содержали менее 100 хроматографических пиков (рис. 3).

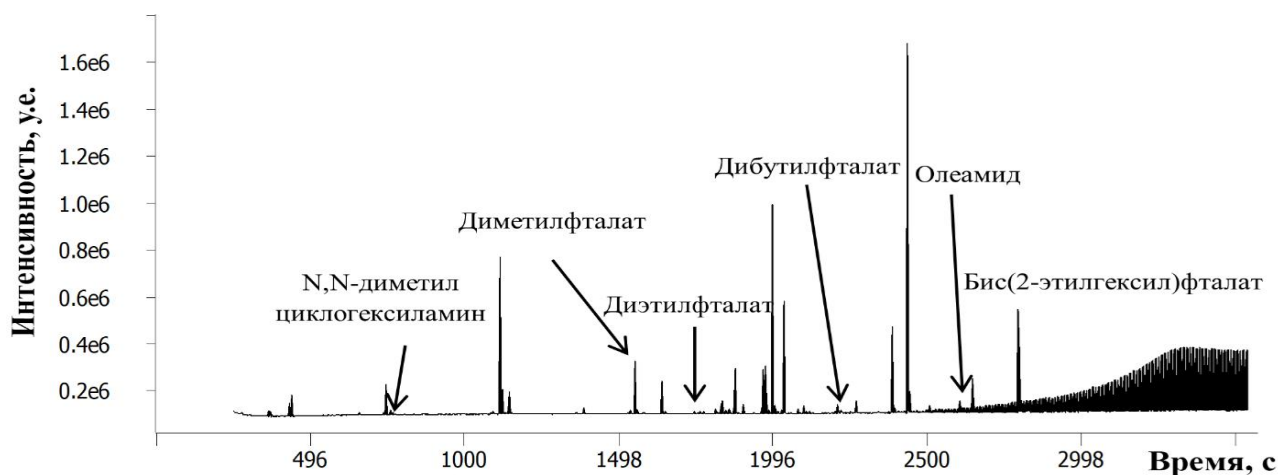


Рисунок 3. Хроматограмма по полному ионному току образца снега, отобранного на архипелаге Земля Франца-Иосифа.

За исключением диалкилфталатов, все идентифицированные соединения являются новыми (эмерджентными) поллютантами. Среди них выделяются амиды жирных кислот а также диалкиламины - N,N-диметилциклогексиламин и N,N-диметилбензиламин. Источниками амидов жирных кислот могут являться частицы микро- и нанопластиков, а также сгорание биомассы и жизнедеятельность организмов.

### Идентификация продуктов неполного горения торфа как источника пиридина и его производных в атмосферном воздухе

Глава 2 посвящена решению проблемы установления источника поступления в атмосферу Арктики пиридина и его производных, обнаруженных при анализе снега на островах архипелага Новая Земля. В основу исследования положена идея о возможности образования пиридинов при неполном сгорании биомассы, которое наблюдается преимущественно в торфяных пожарах вследствие недостаточного поступления кислорода в слои торфа и низкой температуры, обеспечивающей тление органического вещества без открытого пламени. Вследствие глобального потепления географическая распространенность и частота торфяных пожаров резко выросли за последние годы, при этом наблюдались крупные возгорания торфа в арктическом регионе.

Для моделирования условий горения (тления) торфа с продвижением зоны высокой температуры в слое материала и сбора образующихся продуктов использована оригинальная установка, представленная на рис. 4. Раздельный отбор образцов фильтра (смыв дихлорметаном), воды из минеральной ваты (дихлорметановый экстракт) и конденсата из криоловушки позволил отдельно охарактеризовать компонентный состав продуктов сгорания, сорбированных на твердых частицах, поглощаемый атмосферной влагой, и попадающих в атмосферу в газообразном состоянии или в виде мелкодисперсных аэрозолей соответственно.

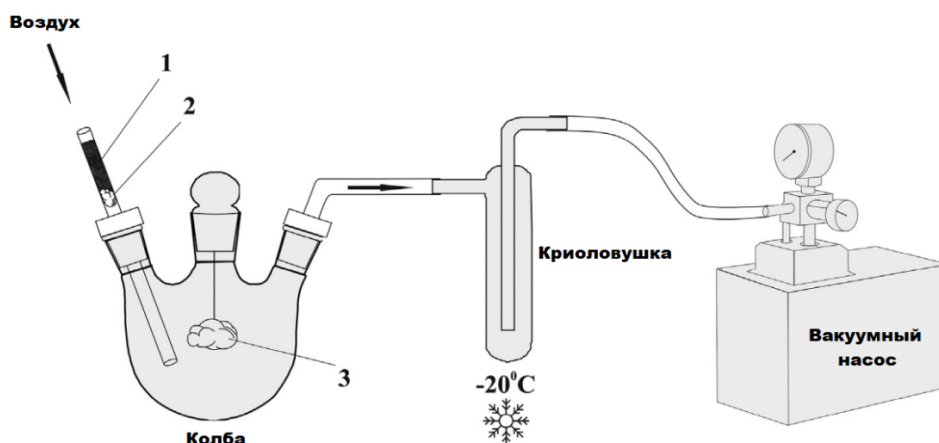


Рисунок 4. Установка для сжигания торфа. 1 – стеклянная трубка, заполненная торфом; 2 – фильтр из минеральной ваты; 3 – минеральная вата, смоченная водой

Поскольку характеристика химического состава такого сложного объекта как продукты неполного сгорания торфа, является исключительно сложной аналитической задачей, для ее решения предложено применение метода ГХ-ГХ-МСВР и подобраны условия двумерного хроматографического разделения, обеспечивающие надежное детектирование широкого круга азотсодержащих соединений.

На полученных хроматограммах обнаружено более 1100 пиков индивидуальных соединений, в том числе около 200 пиков азотсодержащих продуктов сгорания торфа. Двадцать пять хроматографических пиков отнесены к пиридину и его производным, которые были идентифицированы на основе элементного состава (по точным массам), а также масс-спектров электронной ионизации (рис. 5). Идентификация пиридина, семи его метильных производных и 3-гидроксипиридина была подтверждена с использованием коммерчески доступных стандартных образцов этих соединений, обеспечивших также их количественное определение.

Для проведения пиролиза торфа в контролируемых условиях с варьированием температуры и доступа воздуха использован метод пиролитической ГХ-МС с криофокусированием аналитов перед вводом в хроматографическую колонку. Установлено, что наиболее активное образование пиридинов происходит при недостатке кислорода и температуре около 500 °С, что характерно для реальных условий торфяных пожаров. Результаты количественного анализа показали, что эмиссия пиридинов при пиролизе торфа в таких условиях превышает 200 мг/кг (рис. 6). При этом в составе данной группы поллютантов преобладают сам пиридин (13%), пиколины и лутидины, а также 3-гидроксипиридин. На долю последнего соединения приходится около 75% всех образующихся пиридинов.

Соотношение алкилпиридинов, полученное в проведенных экспериментах по сжиганию торфа в целом соответствует наблюдаемому в реальных образцах снега и дождевой воды из различных регионов. Данный факт указывает на то, что именно

горение торфа является важнейшим источником пиридина в атмосфере Земли, значительно превышающим по объемам мировое производство пиридина.

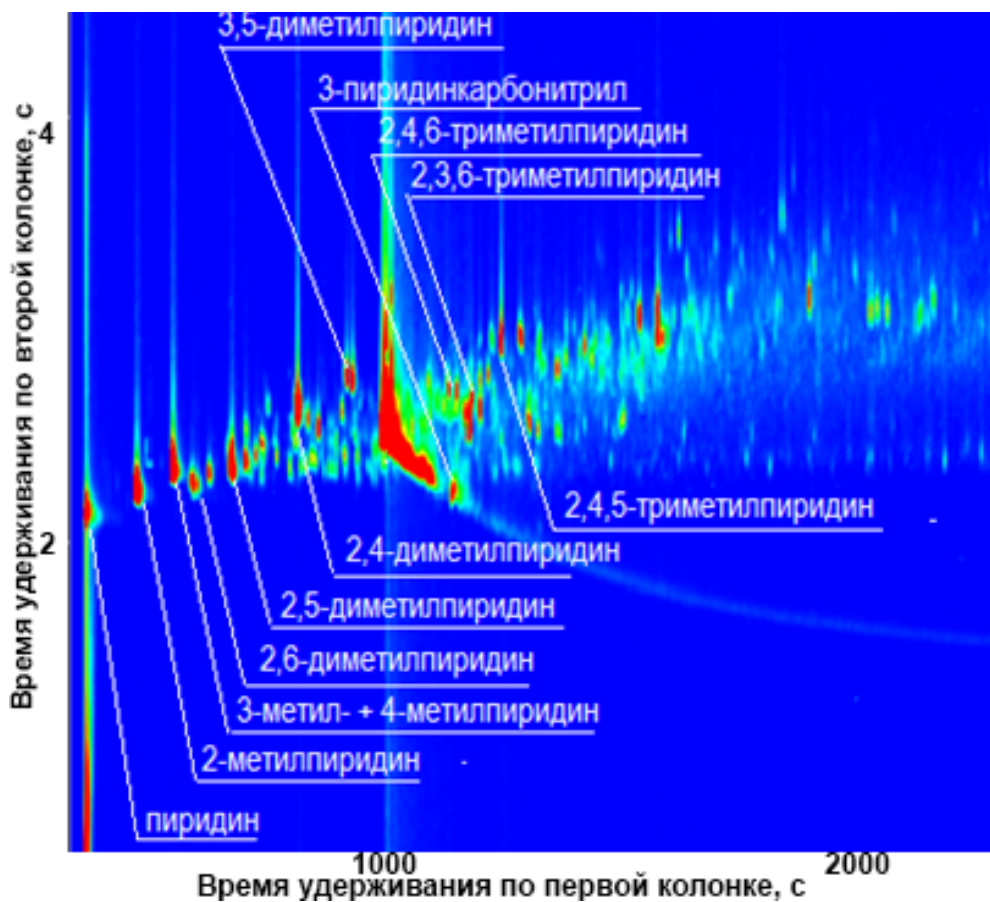


Рисунок 5. Экстрагированная по точным массам пиридина его производных ГХ-ГХ-МСВР хроматограмма продуктов горения торфа

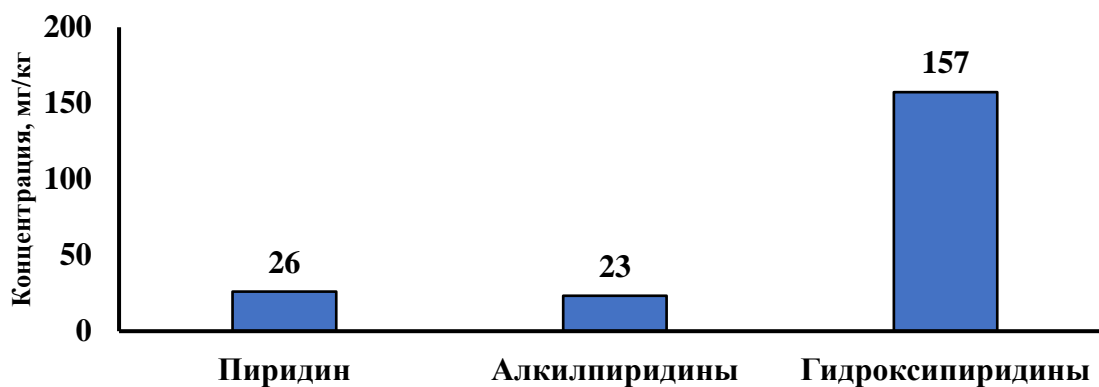


Рисунок 6. Суммарное содержание пиридина и его производных в продуктах горения торфа

## **Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием – термодесорбционной газовой хроматографии – МСВР для поиска и определения органических поллютантов в снеге**

Учитывая низкие уровни концентраций большинства поллютантов в арктическом снеге, а также необходимость идентификации и определения большого количества соединений с различными свойствами, ключевую роль в разработке аналитических методик и подходов играет пробоподготовка. В настоящее время для определения полуволетучих органических загрязнителей в водных образцах наибольшее распространение получила жидкость-жидкостная экстракция дихлорметаном, показавшая свою эффективность для широкого круга аналитов и закрепленная в ряде методик, например, EPA 8270 Агентства по охране окружающей среды США. Несмотря на высокие степени извлечения, ее применение для решения задач анализа арктического снега имеет существенные ограничения. Они связаны с использованием больших объемов экстрагента, многостадийности процесса, а также необходимостью упаривания получаемых экстрактов с уменьшением объема в сотни раз для достижения требуемой чувствительности анализа. Это приводит к высокому риску контаминации образцов и нежелательному концентрированию микропримесей в экстрагенте до уровней, сопоставимых с концентрациями определяемых поллютантов. Особенно большие затруднения данный фактор создает для нецелевого скрининга микрополлютантов. Немаловажным является также недостаток, связанный с высокой токсичностью хлорорганических растворителей, что делает их несовместимыми с принципами зеленой аналитической химии.

Для решения данной проблемы в качестве мода пробоподготовки при ГХ-МСВР анализе снега нами предложено использование твердофазной микроэкстракции с перемешиванием (SBSE), реализуемой с использованием магнитного мешальника с полимерным сорбционным покрытием. Преимуществами SBSE являются простота, экологичность, а также высокая чувствительность, обусловленная возможностью термодесорбционного ввода всей сконцентрированной пробы в хроматографическую колонку.

Условия SBSE были оптимизированы на модельной смеси приоритетных полуволетучих органических поллютантов MegaMix EPA 8270, содержащей 76 компонентов различных классов. Наиболее важным фактором, определяющим круг доступных для определения аналитов и полноту их извлечения из водных растворов, является химическая природа используемого сорбционного покрытия. Протестированы покрытия на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), а также его сополимера с полиэтиленгликолем (ПЭГ), отличающегося сродством как к неполярным, так и умеренно полярным аналитам. Полученные результаты показали существенное преимущество ПДМС даже в случае ряда соединений с полярными группами, что обусловлено ограниченной химической и термической стабильностью ПЭГ, не позволяющей проводить длительную экстракцию при низких и высоких pH, а

также использовать температуры термодесорбции выше 220 °С. В связи с этим, в дальнейших исследованиях использовались магнитные стержни с покрытием ПДМС.

Варьирование продолжительности экстракции (рис. 7) показало, что прирост площадей хроматографических пиков большинства аналитов после 3 ч проведения процесса является умеренным, а для некоторых соединений отсутствует, что позволяет рассматривать данную продолжительность как оптимальную. Более того, некоторый выигрыш в эффективности извлечения аналитов при 8 ч экстракции нивелируется увеличением необходимой продолжительности термодесорбции вследствие диффузии аналитов в объеме полимерной фазы.

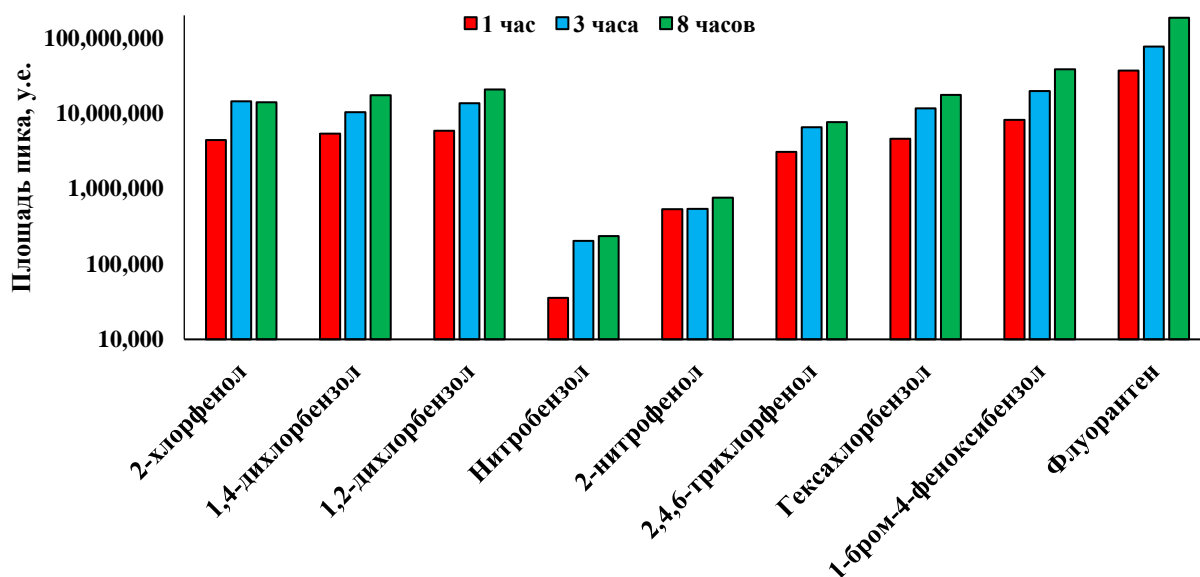


Рисунок 7. Сравнение эффективности извлечения аналитов методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР с использованием магнитов, покрытых сорбентом на основе ПДМС из водной среды при разной продолжительности экстракции

Закономерно, что при низких значениях рН наблюдается более полное извлечение аналитов с кислотными группами за счет подавления их диссоциации в водном растворе (рис. 8). Интересным наблюдением является лучшее извлечение некоторых основных соединений, например пиридина, из подкисленного образца. Причиной данного явления может быть адсорбция аналитов на поверхности стекла, играющая заметную роль при работе с крайне низкими концентрациями. Это обусловило выбор рН 3 в качестве предпочтительного уровня кислотности среды для разработки методики анализа снега.

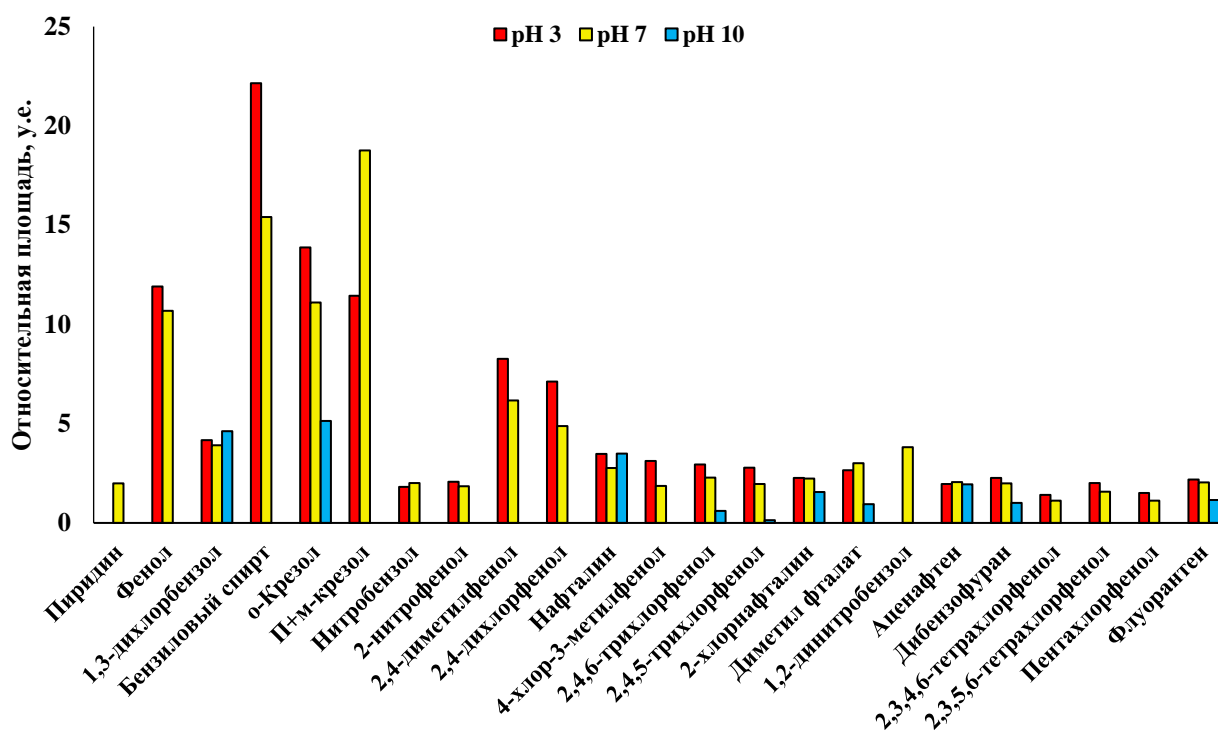


Рисунок 8. Эффективность извлечения аналитов методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР с использованием магнитов, покрытых сорбентом на основе ПДМС при разных рН.

Для достижения максимальной экспрессности анализа выбрана максимально допустимая для ПДМС температура термодесорбции 300 °С, обеспечивающая практически количественное извлечение аналитов из полимерной фазы в течение 10 мин. Проведение SBSE в выбранных условиях (продолжительность экстракции 3 ч, рН 3, объем образца 100 мл) в сочетании с термодесорбционным ГХ-МСВР анализом для 76 тестовых соединений показало возможность высокочувствительного детектирования 62 аналитов. Четырнадцать преимущественно полярных и ионогенных соединений не были обнаружены вследствие крайне низких степеней извлечения.

Для 62 отобранных соединений проведен анализ модельных растворов с различной концентрацией (0.2–2000 нг/л) с применением 6 дейтерированных внутренних стандартов. Установлено, что для 41 аналита наблюдаются высокие ( $R^2 > 0.98$ ) коэффициенты корреляции линейных градуировок, при этом пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) сильно различаются в зависимости от эффективности извлечения аналитов из водного раствора (табл. 4).

Для 32 соединений они лежат в диапазоне от 0.01 до 0.25 нг/л, что обеспечивает решение задач их обнаружения в ультраследовых концентрациях в высокочистых образцах арктического снега. При этом типичный линейный диапазон определяемых концентраций таких аналитов охватывает 3–4 порядка. Остальные 9 аналитов, представленные фенолами, амино- и нитросоединениями могут быть определены в концентрациях от нескольких десятков или сотен нг/л с линейным диапазоном в 1–2 порядка.

Таблица 4. Результаты валидации методики определения полуволетучих поллютантов в снеге методом SBSE – ТД-ГХ-МСВР.

№	Название соединения	ПО, нг/л	ПКО, нг/л	Введено 200 нг/л, найдено, %	Введено 2 нг/л, найдено, %	№	Название соединения	ПО, нг/л	ПКО, нг/л	Введено 200 нг/л, найдено, %	Введено 2 нг/л, найдено, %
1	1,4-Дихлорбензол	0.07	0.23	78±15	122±1	17	Аценафтен	0.07	0.24	116±3	101±4
2	1,2-Дихлорбензол	0.01	0.03	78±14	129 ±11	18	Дибензофуран	0.05	0.17	121±1	107±10
3	Нитробензол	3	10	105±1	96±7	19	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	0.13	0.43	121±8	64±10
4	Изофорон	0.17	0.57	121±11	97±3	20	2,3,5,6-Тетрахлорфенол	0.06	0.21	132±17	89±16
5	2-Нитрофенол	0.23	0.76	101±1	98±8	21	Флуорен	0.04	0.14	130±3	97±1
6	1,2,4-Трихлорбензол	0.03	0.09	68±8	125±15	22	1-Хлор-4-феноксibenзол	0.03	0.11	112±14	107±13
7	Нафталин	0.02	0.05	91±9	156±25	23	Дифениламин	0.07	0.24	120±5	55±18
8	1,1,2,3,4,4-Гексахлор-1,3-бутадиен	0.21	0.7	67±9	108±3	24	Азобензол	0.14	0.46	125±1	53±14
9	4-Хлор-3-метилфенол	0.34	1.1	117±15	125±44	25	Гексахлорбензол	0.03	0.09	139±2	126±31
10	2-Метилнафталин	0.04	0.12	85±11	110±10	26	1-Бром-4-феноксibenзол	0.06	0.21	149±1	99±10
11	1-Метилнафталин	0.02	0.07	90±8	122±32	27	Пентахлорфенол	0.22	0.72	84±12	66±13
12	2,4,6-Трихлорфенол	0.05	0.15	125±3	131±23	28	Фенантрен	0.03	0.09	131±4	99±3
13	2,4,5-Трихлорфенол	0.17	0.57	123±3	119±29	29	Антрацен	0.07	0.25	121±3	91±6
14	2-Хлорнафталин	0.04	0.14	102±6	113±2	30	Карбазол	0.16	0.55	111±20	95±1
15	Аценафтилен	0.04	0.12	113±2	94±3	31	Флуорантен	0.09	0.31	132±4	106±5
16	Диметилвый эфир фталевой кислоты	0.07	0.22	150±2	142±12	32	Пирен	0.05	0.17	141±1	110±1

Проверка правильности разработанной методики с использованием теста «введено-найденно» на двух уровнях концентраций (2 и 200 нг л<sup>-1</sup>) для большинства из 32 аналитов показала удовлетворительный для следового анализа результат – полученные в результате анализа значения концентраций лежали в диапазоне 70-130 % от истинного значения с относительной погрешностью (СКО) на уровне от единиц до 30 %. Сравнение SBSE, ЖЖЭ и ТФЭ при анализе модельных образцов воды показало выигрыш в чувствительности первого метода пробоподготовки на 1–3 порядка (рис. 9). При этом наибольший выигрыш достигается для наименее полярных аналитов. В случае более полярных азотсодержащих соединений (2-нитроанилин, 1,3-динитробензол, и др.), достигаемые уровни пределов обнаружения или количественного определения различаются незначительно. Следует отметить, что указанные величины получены для SBSE из 100 мл водного образца, в то время как в процедурах ЖЖЭ и ТФЭ объем пробы воды составлял 1 л. Возможность существенного снижения объема пробы имеет исключительно большое значение при



исследовании труднодоступных арктических территорий, сохранение и доставка больших объемов снега с которых представляет собой сложную задачу.

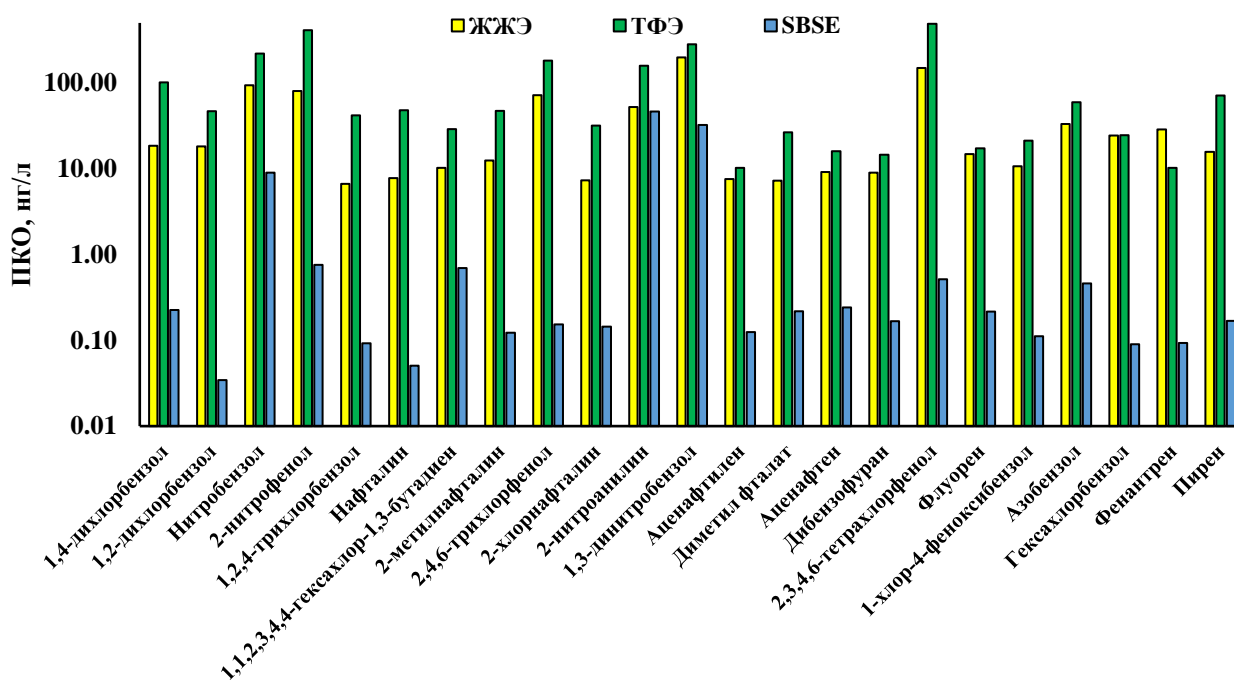


Рисунок 9. Достигаемая чувствительность определения аналитов различными методами экстракции (ЖЖЭ, ТФЭ, SBSE)

Апробацию разработанного подхода проводили на 10 образцах снега, отобранного на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа. В результате ТД-ГХ-МСВР анализа обнаружено 29 органических загрязнителей различных классов (полициклические ароматические углеводороды, фенолы, фталаты, нитро-, хлорорганические соединения и их производные), при этом для 20 из них выполнен количественный анализ (рис. 10). Среди наиболее приоритетных хлорсодержащих органических поллютантов доминирует 1,2-дихлорбензол, содержание которого в пробах снега, отобранных на архипелаге Новая Земля, составляет 1.5–14 нг/кг и оказывается существенно меньшим в образцах с более удаленной от материка Земли Франца-Иосифа (0.3–0.7 нг/кг). Содержание других соединений в пробах, отобранных на двух архипелагах, не показывает радикальных различий между собой. Например, содержание различных полициклических ароматических углеводородов (нафталин и его производные, аценафтен, флуорантен, пирен, фенантрен) зависит от локальных источников загрязнения и распределяется неравномерно в каждом регионе, при этом концентрация данных соединений оказалась на порядок ниже, чем для проб антарктического снега. На о. Земля Георга (ЗФИ) не ведется хозяйственная деятельность, однако наблюдается повышенное содержание нафталина, 2-метилнафталина, 1-метилнафталина, а также диметилфталата. Обратная тенденция характерна для образца отобранного на Мысе Желаний (о. Новая Земля), с полярной станцией национального парка Русская Арктика, где обнаружено минимальное количество пирена, флуорантена, а также 2-метилнафталина и 1-метилнафталина.

Таким образом, разная удаленность данных архипелагов от крупных материков с активной деятельностью человека не является основополагающим фактором в распределении некоторых загрязнителей.

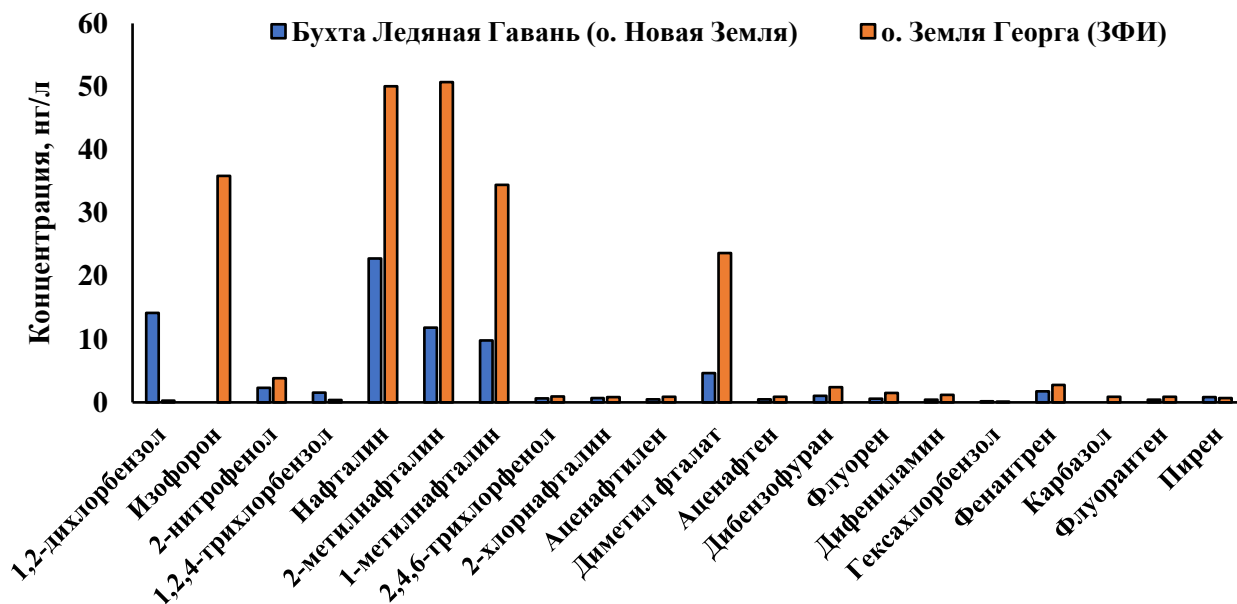


Рисунок 10. Результаты количественного анализа проб арктического снега методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР

Высокая чувствительность масс-анализатора на основе орбитальной ловушки в режиме сканирования спектра позволила, помимо целевых аналитов, проводить нецелевой скрининг поллютантов в исследуемых образцах снега. По результатам нецелевого скрининга было выявлено свыше 200 соединений различных классов. К ним относятся прежде всего различные ароматические соединения, в том числе алкилнафталины и тетрагидроалкилнафталины, а также алкилбензолы. Найдены также азотсодержащие (триметилбензоламин, индол, этиленимин, дибутилнитрофенол) и серосодержащие (диметилтрисульфид, бензотиазол, алкилбензотиофены, дифенил сульфид и др.) органические соединения. Среди галогенорганических соединений были обнаружены трибромметан, иодбензол, бромметоксибензол. Для данных соединений была произведена полуколичественная оценка их содержания в снеге (рис. 11).

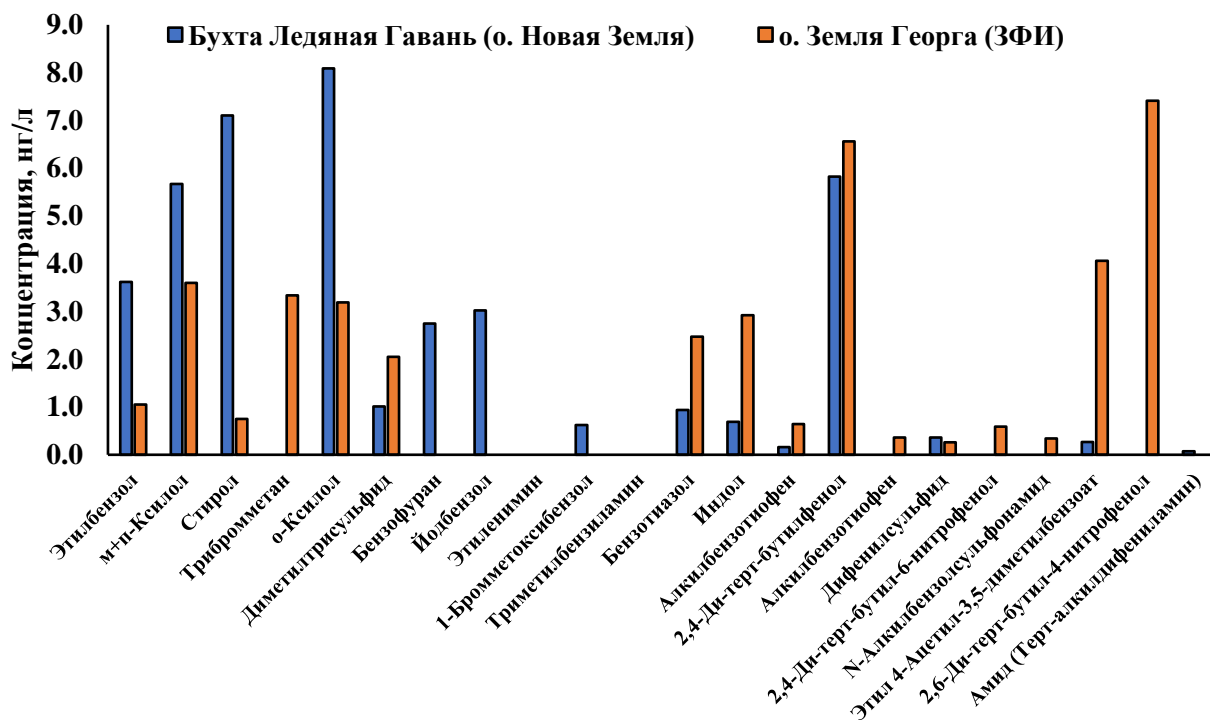


Рисунок 11. Результаты полуколичественного определения органических соединений, идентифицированных нецелевым скринингом образцов снега, отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа

В качестве очевидного недостатка метода следует назвать невозможность эффективного извлечения из водных растворов полярных аналитов, что существенно сужает область его применения.

## ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Обосновано применение двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения для поиска и определения микрополлютантов в арктическом снеге. Данным методом исследованы образцы снега, отобранные на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, по результатам которых идентифицированы более 130 органических соединений различных классов, в том числе токсичные производные пиридина, концентрации приоритетных поллютантов варьировали от 0,01 до 1500 нг/кг. Амиды жирных кислот и ряд других поллютантов впервые обнаружены в арктическом снеге.

2. Проведено моделирование горения торфа в ходе торфяных пожаров и анализу сложных смесей образующихся продуктов методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения и пиролизической ГХ-МС. Установлено, что неполное сгорание торфа приводит к эмиссии в атмосферу значительных количеств (до 200 мг/кг) пиридина и более 20 его производных, среди которых преобладают пиколины, лутидины, а также 3-гидроксипиридин. Показано, что торфяные пожары являются одним из основных источников загрязнения атмосферы пиридинами.

3. Показано, что твердофазная микроэкстракция с перемешиванием на полидиметилсилоксановом сорбенте обеспечивает эффективное извлечение неполярных и малополярных соединений из талого снега. Разработан экспрессный подход к поиску, идентификации и определению органических микрополлютантов в снеге, основанный на твердофазной микроэкстракции с перемешиванием и газовой хроматографии - масс-спектрометрии высокого разрешения, характеризующейся низкими пределами обнаружения аналитов (от 30 пкг/л до 2 мкг/л), простотой и экологической безопасностью.

4. Применение разработанной схемы анализа позволило определить 29 компонентов из списка приоритетных загрязнителей атмосферы в концентрациях от 0,09 до 51 нг/л в снеге, отобранном в Арктической зоне. По результатам нецелевого скрининга обнаружено свыше 200 органических соединений различных классов в концентрациях от 0,01 до 500 нг/л.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

### *Статьи*

1. Lebedev A.T., Mazur D.M., Polyakova O.V., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu., **Latkin T.B.**, Andreeva I.Yu., Artaev V.B. Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya // Environmental Pollution. – 2018. – Vol. 239, – P. 416–427.

2. Mazur D.M., **Latkin T.B.**, Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu., Ul'yanovskii N.V., Kirilov A.G., Lebedev A.T. Arctic snow pollution: A GC-HRMS case study of Franz Joseph Land archipelago // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 265, Part B. – P. 114885.
3. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., **Latkin T.B.**, Pokryshkin S.A., Berzhonskis V.R., Polyakova O.V., Lebedev A.T. Peat burning – An important source of pyridines in the earth atmosphere // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 266, Part 1. – P. 115109.
4. **Латкин Т.Б.**, Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием для определения органических поллютантов в снеге методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения // *Масс-спектрометрия*. – 2023. – Вып.20(3–4). – С. 135–147.

*Материалы конференций*

5. Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Russian Arctic Islands // 18th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC18), Португалия, 26–29 ноября 2017.
6. Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. Organic pollutants in the snow of Russian Arctic islands: 2016-2017 expeditions // XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018), Словения, 15–18 апреля 2018.
7. Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Russian Arctic Islands: 2016-2017 Expeditions // 66th Conference of the American Society for Mass Spectrometry, США, 3–7 июня 2018.
8. Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Khoroshev O.Yu, Varakin E.A., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Franz Joseph Land. Expedition 2017 // 67TH ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, США, 2–6 июня 2019.
9. Мазур Д.М., **Латкин Т.Б.**, Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Хорошев О.Ю., Варакин Е.А., Лебедев А.Т. Изучение загрязнения атмосферы Арктики: Земля Франца-Иосифа // VIII Всероссийская конференция с международным участием

«Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 14–18 октября 2019.

10. Polyakova O.V., Kosyakov D.S., Uljanovskii N., Pokryshkin S.A., **Latkin T.B.**, Berzhonskis V.R., Kozhevnikov A.Yu., Lebedev A.T. Origin of contamination of the Earth atmosphere with pyridines // 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Польша, 2–5 декабря 2019.
11. Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Khoroshev O.Yu, Varakin E.A., Lebedev A.T. Organic pollutants in the snow of Franz Joseph Land. Expedition 2017 // 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Польша, 2–5 декабря 2019.
12. **Латкин Т.Б.**, Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т., Полякова О.В., Покрышкин С.А., Бержонскис В.Р. Применение двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения для изучения азотсодержащих продуктов неполного сгорания торфа // IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием, Краснодар, Россия, 27 сентября – 3 октября 2020.
13. Мазур Д.М., **Латкин Т.Б.**, Соснова А.А., Полякова О.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т. Анализ осадков как способ изучения загрязнения атмосферы // IX Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 18–22 октября 2023.
14. Mazur D., **Latkin T.**, Polyakova O., Artaev V., Kosyakov D., Lebedev A.T. Estimation of Environmental Pollution Using Precipitation Analysis // 21th European Meeting on Environmental Chemistry, Сербия, 30 ноября – 3 декабря 2021.
15. **Латкин Т.Б.**, Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием при хроматомасс-спектрометрическом анализе арктического снега // X Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 30 октября – 3 ноября 2023.

*Автор выражает искреннюю признательность д.х.н., в.н.с. Н.В. Ульяновскому за консультацию по тематике работы; д.х.н., г.н.с. А.Т. Лебедеву, к.х.н., с.н.с Д.М. Мазуру и к.б.н., с.н.с. О.В. Поляковой за участие и помощь в обсуждении результатов исследования; сотрудникам национального парка «Русская Арктика» и образовательного проекта «Арктический плавучий университет», а также к.х.н. А.Ю. Кожевникову за предоставление возможности отбора проб; всему коллективу Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» за отзывчивость, теплую атмосферу и помощь в работе.*

Подписано в печать \_\_\_\_\_ Формат 60×84/16  
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
В издательском доме им. В.Н. Булатова САФУ  
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56