На правах рукописи

Карнаева Анастасия Евгеньевна

# КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И ГИДРАЗИНОВЫХ ГОРЮЧИХ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

1.4.4. – Физическая химия

**Автореферат**
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

**Научный руководитель:** член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор Буряк Алексей Константинович.

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,
**Бродский Ефим Соломонович**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук.

кандидат химических наук,
**Чижов Александр Олегович**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

Защита состоится «9» ноября 2023 года в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 24.1.141.01 при ИФХЭ РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН (г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4).

Просим электронные варианты отзывов направлять по адресу: npplatonova@yandex.ru

Автореферат разослан «____» _____ 2023 года.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук Н.П. Платонова

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Загрязнение окружающей среды является серьезной угрозой для человечества и требует разработки индивидуальных, надежных и точных решений для восстановления загрязненных и нарушенных экосистем. Особую роль играют методы определения токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в природных уязвимых объектах. Крайне чувствительна к таким загрязнениям арктическая экосистема из-за высокой уязвимости и низкой способности к самоочищению. В связи с этим на первый план выходит использование быстрых, надежных и информативных методов контроля загрязнения объектов окружающей среды. Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях являются основными способами идентификации экотоксикантов, изучения их воздействия на экосистему, а также разработки методов нейтрализации загрязнений.

Одним из самых распространённых физико-химических методов исследования различных объектов является хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием. Под хроматографическим разделением понимается физико-химический метод разделения сложных смесей за счет различий межмолекулярных взаимодействий компонентов при их движении в системе двух фаз, одна из которых неподвижна, а вторая перемещается относительно первой. Современная масс-спектрометрия является наиболее чувствительным, информативным и надежным методом идентификации и количественного определения экотоксикантов, а совместное использование ее с хроматографией позволяет определять структуры новых, ранее не известных соединений, образовавшихся при трансформации загрязнителя в объектах окружающей среды. Построение структуры соединений очень важно, поскольку на основе структуры можно предсказать токсичность новых веществ и разработать технологии их нейтрализации в объектах окружающей среды. Особое значение имеет комплексный подход к оценке как органической, так и неорганической составляющей загрязнения.

В качестве первого объекта исследования выбран 1,1-диметилгидразин (НДМГ) и продукты его трансформации. НДМГ — это высокоэффективное жидкое горючее, используемое в космической промышленности по всему миру. Несмотря на то, что НДМГ является токсичным органическим загрязнителем, он по-прежнему используется благодаря своим свойствам. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к быстрому образованию продуктов, которые, в свою очередь, также могут активно вступать в различные окислительно-восстановительные реакции или взаимодействовать друг с другом. Ряд таких соединений широко изучен, и уровень их токсичности может быть выше, чем у самого НДМГ. Тем не менее, при анализе продуктов трансформации удается обнаруживать новые продукты, которые

ранее не были описаны. К сожалению, часто идентификация является предположительной, не подтвержденной дополнительными методами. Таким образом, разработка новых методов анализа для полной идентификации продуктов трансформации НДМГ является актуальной задачей.

В то время как значительное внимание уделяется методам анализа НДМГ и продуктов его трансформации в почвах и водах, его трансформация в биологических объектах изучается слабо. Известно, что при попадании НДМГ в арктические торфяные почвы с высоким содержанием органического вещества, высокой влажности и кислотности происходят процессы связывания НДМГ, которые способствуют длительному сохранению уровня загрязнения с постепенным высвобождением и трансформацией НДМГ в условиях дефицита кислорода и низких температур. Определение соединений-маркеров загрязнения НДМГ на растительные объекты является перспективной задачей при оценке загрязнений экосистемы при аварийных ситуациях.

Вторым объектом исследования является загрязнение нефтепродуктами экосистемы в условиях арктического климата. Известно, что арктические экосистемы характеризуются высокой уязвимостью и низкой способностью к самоочищению в отношении нефти и нефтепродуктов. Также сопутствующее углеводородному загрязнению попадание тяжелых металлов в экосистему негативно влияет на развитие растений, качество почвы и подземных вод. Российская система мониторинга не всегда в состоянии охватить большую территорию арктической зоны России, а интерпретация данных спутникового мониторинга может быть неопределенной, если отсутствуют данные экологического мониторинга. Идентификация источников «хронического» нефтяного загрязнения и установление региональных нормативов по содержанию веществ по сей день остаются актуальной темой для современных исследований. Определение видов растений, устойчивых к металлам и толерантных к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов, является ключом к эффективной рекультивации почв с помощью фиторемедиации. Таким образом, результаты, полученные благодаря комплексному подходу к изучению загрязнения компонентами углеводородных горючих, могут помочь в разработке специфичных и надежных методов предотвращения загрязнений в природных уязвимых объектах, в том числе и в арктических регионах.

Цели и задачи исследования

Целью работы является разработка комплексного подхода к анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды, сочетающего идентификацию известных соединений в сложных смесях и выяснение структуры неизвестных соединений, и апробация разработанного подхода на реальных объектах окружающей среды.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить продукты трансформации НДМГ и идентифицировать новые, ранее неизвестные, соединения с помощью комплексного использования физико-химических методов – МАЛДИ-МС, ЖХ-УФ и ВЭЖХ-МС/МС.
2. Усовершенствовать хромато-масс-спектрометрические методы идентификации органических веществ в сложных смесях с помощью комплексного использования физико-химических характеристик удерживания и масс-спектрометрии.
3. Методом ГХ-МС изучить продукты трансформации НДМГ, образующиеся при воздействии загрязнителя. Определить продукты трансформации, которые могут быть маркерами загрязнения НДМГ.
4. Определить источник загрязнения на основе совместного использования хромато-масс-спектрометрии и ИСП-МС при комплексной оценке отобранных проб почвы, воды и растений с загрязненной арктической территории. Идентифицировать компоненты углеводородного загрязнения. Получить экспериментальные значения физико-химических характеристик удерживания (индексов удерживания) и сравнить их с литературными и предсказанными значениями. Изучить распределение загрязняющих веществ на примере уязвимой арктической системы.
5. Применить разработанные методы и полученные результаты анализа токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих к реальным биологическим объектам растительного или животного происхождения.

Научная новизна

1. Впервые удалось выделить, идентифицировать с помощью ВЭЖХ-МС/МС и установить структурные формулы 5 веществ из смеси продуктов трансформации НДМГ, не обнаруженных ранее как продукты трансформации НДМГ и не описанных в литературе.
2. Впервые в лабораторных условиях изучены продукты трансформации НДМГ в растительных тканях кабачков (*Cucurbita pepo*) и кресс-салата (*Lepidium sativum*).
3. Для определения продуктов трансформации НДМГ в растительном материале предложен ГХ-МС метод. 1-Метил-1Н-1,2,4-триазол, 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин выбраны возможными маркерами загрязнения НДМГ растений.
4. Установлен источник загрязнения территории в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный), подвергшейся загрязнению в результате антропогенной деятельности. Впервые получены данные о содержании в почвах металлов для данного региона методом ИСП-МС, отмечены региональные особенности по содержанию тяжелых металлов в почвах. Впервые получены сведения о способности тяжелых металлов и углеводородных компонентов к аккумуляции в тканях растения *Eriophorum scheuchzeri*.

5. Впервые установлено содержание нефтяных углеводородов и металлов в тканях морских организмов (*Strongylocentrotus intermedius, Telmessus cheiragonus* и *Pagurus middendorffii*), обитающих в Авачинском заливе вблизи полуострова Камчатка.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке подхода, который позволяет увеличить степень надежности идентификации токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих и который можно переносить на другие объекты исследования. Кроме этого, были обнаружены новые вещества и установлены их структуры, а также получены термодинамические характеристики ряда экотоксикантов.

Практическая значимость работы заключается в получении уникальных сведений о загрязнении объектов окружающей среды и разработке рекомендаций по уменьшению негативного воздействия на загрязненные территории.

Методология и методы исследования

Изучение свойств объектов исследования выполнено на основе использования комплекса физико-химических методов, включающих современные аналитические методики и расчёты физико-химических характеристик, и принятых нормативных документов. Основными методами исследования в работе были жидкостная хроматография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия совместно с расчётом физико-химических характеристик удерживания. Обработка результатов лабораторных исследований проводилась с использованием программных продуктов MS Excel, Compass DataAnalysis 4.2, GCMS Postrun Analysis software и методов математической статистики, предсказывание индексов удерживания проводилось с помощью программного обеспечения, разработанного в лаборатории ФХОХиХМС ИФХЭ РАН.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментального определения и теоретических расчетов физико-химических характеристик сорбции практически важных экотоксикантов различных классов (азотсодержащих и углеводородных).
2. Экспериментальные данные о загрязнении объектов окружающей среды, ставших местом экологических катастроф, полученные хромато-масс-спектрометрическими и ИСП-МС методами.
3. Рекомендации о выборе маркеров загрязнения НДМГ объектов окружающей среды, основанные на результатах лабораторных экспериментов.

Степень достоверности и апробация результатов

Научные результаты выполненной работы обладают высокой степенью достоверности, что обеспечивается использованием разнообразных

современных инструментов, способов и приемов научного исследования, применением методов математической статистики для определения погрешностей измерений, а также сопоставлением с теоретическими и экспериментальными результатами других работ.
Результаты оформлены в виде рецензируемых научных статей, получивших оценку специалистов в области физической химии, экологии и экотоксикологии. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на V всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2017 г.), III всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2017 г.), 71-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2017» (Москва, 2017 г.), XII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2017» (Москва, 2017 г.), 72-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2018» (Москва, 2018 г.), XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018) (Блед, 2018 г.), VII Всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2018 г.), 19th European Meeting on Environmental Chemistry (Клермон-Ферран, 2018г.), 73-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2019» (Москва, 2019 г.), 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI) (Сус, 2019 г.), девятом съезде ВМСО VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2019 г.), SETAC North America 41st Annual Meeting (Техас, 2020 г.), XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2020» (Москва, 2020 г.), XVI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2021» (Москва, 2021 г.), XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022 г.).

В 2018 году работа выиграла ACE scholarship по результатам выступления на 19th European Meeting on Environmental Chemistry. В 2020 году работа выиграла студенческий грант для участия в виртуальном ежегодном собрании SETAC North America SciCon2/41. В 2022 году работа заняла 1 место на XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 8 публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 20 таблиц, 60 рисунков, состоит из введения, заключения, 3 глав, приложения, списка цитируемой литературы, включающего 202 источника.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дано обоснование темы, отражены актуальность исследований, их научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, перечислены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор имеющихся литературных сведений об объектах исследования и хроматографических и масс-спектрометрических методов их исследования. Проанализированы и описаны сложности изучения продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды и показана важность исследования арктических экосистем и идентификации источника загрязнений арктических территорий.

Во **Второй главе** дается описание объектов и методов исследования, оборудования. Описаны хроматографические и масс-спектрометрические методы исследования. Также приводится метод расчета физико-химических характеристик сорбции продуктов трансформации НДМГ и углеводородных компонентов.

В **Третьей главе** приведены результаты работы и их обсуждение. В настоящей работе рассматривается возможность разработки комплексного подхода к анализу токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих в объектах окружающей среды, идентификация известных соединений в сложных смесях и построение структуры неизвестных соединений.

### 3.1 Изучение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

На первом этапе работы объектом исследования была модельная смесь продуктов трансформации НДМГ. Смесь продуктов трансформации НДМГ исследовалась методами МАЛДИ-МС и ВЭЖХ-МС/МС. Методом МАЛДИ-МС был выявлен сложный состав продуктов трансформации НДМГ, удалось обнаружить различные вещества. На основании того, что изучаемая смесь образовалась из НДМГ, а также закономерностей химических реакций и литературных данных, можно предположить, что в масс-спектрах зарегистрированы сигналы, соответствующие протонированным молекулам $[M+H]^+$, которые предположительно могут быть 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазолом или 1-этил-1H-1,2,4-триазолом (*m/z 98),* диметилгидразоном ацетальдегида (*m/z* 87*),* бисдиметилгидразоном глиоксаля (*m/z* 144), монометилгидразоном формальдегида (*m/z* 59). Также были зарегистрированы сигналы, соответствующие протонированным молекулам с *m/z* 154, 169, 198, 224 и более. Эти вещества с данными *m/z* ранее не упоминались как продукты трансформации НДМГ. Также наблюдался компонент, которому

соответствует пик *m/z* 130, что соответствует иону $[M+H]^+$. Он являлся достаточно характерным и воспроизводимым. В ряде работ, посвященных изучению трансформации НДМГ, упоминается как продукт трансформации диметилгидразон диметиламиноацетальдегид с молекулярной массой 129.2. Методом жидкостной хроматографии удалось разделить на несколько фракций водный раствор продуктов трансформации. Удалось выделить из смеси вещество, дающее ион 130. Выяснилось, что данное вещество может играть роль матрицы, т.к. после хроматографического разделения остальные фракции без использования матрицы не ионизировались. Таким образом, наличие вещества, дающего ион 130, позволяет не использовать матрицу при анализе продуктов трансформации НДМГ. Показано эффективное использование метода МАЛДИ-МС для экспресс-анализа продуктов трансформации НДМГ, но стоит отметить, что идентификация не является окончательной из-за низкого разрешения используемого режима.

Для более детального компонентного анализа продуктов трансформации НДМГ необходимо использовать методы, включающие разделение и идентификацию. Для этого качественный анализ исследуемого образца выполнили методом ВЭЖХ-МС с ионизацией электрораспылением. При изучении полученных результатов удалось обнаружить как известные продукты трансформации, такие как бисдиметилгидразон глиоксаля, так и зарегистрировать сигналы неизвестных соединений с *m/z* 224.163 и 154.110. Поэтому основной задачей на данном этапе работы являлось определение структуры компонентов с *m/z* 224.163 и 154.110. Для обнаружения возможных изомеров и понимания являются ли обнаруженные ионы фрагментами от родительских ионов или индивидуальными соединениями, проведено хроматографическое разделение в градиентном режиме. Обнаружены 3 пика с *m/z* 154 и 2 пика с *m/z* 224 (рисунок 1).

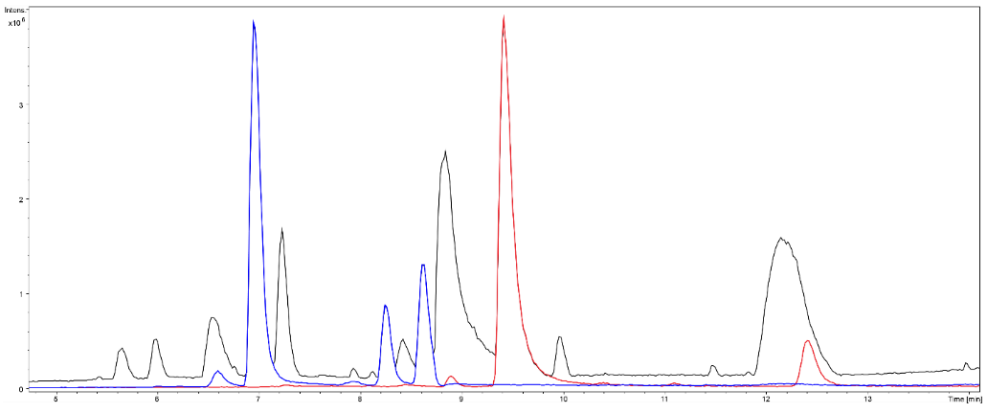

Рисунок 1 – Хроматограмма по ПИТ (черный) с выделенными 154 ионом (синий) и 224 ионом (красный)

На хроматограмме ПИТ были видны 3 пика с ионами, у которых соотношение *m/z* совпадает. Проанализированы масс-спектры, зарегистрированные в различные времена выхода пиков, содержащих ионы с *m/z* 224.163 и 154.110 (рисунок 2). По полученным масс-спектрам можно

сделать предположение, что анализируемые соединения с одинаковыми молекулярными массами являются изомерными веществами. Подобранные брутто-формулы для изучаемых компонентов могут давать сотни возможных структур. Для получения более полной информации о структурах соединений, а также вероятности обнаружения изомеров, был также проведен анализ исследуемых соединений методом тандемной масс-спектрометрии (рисунок 3).

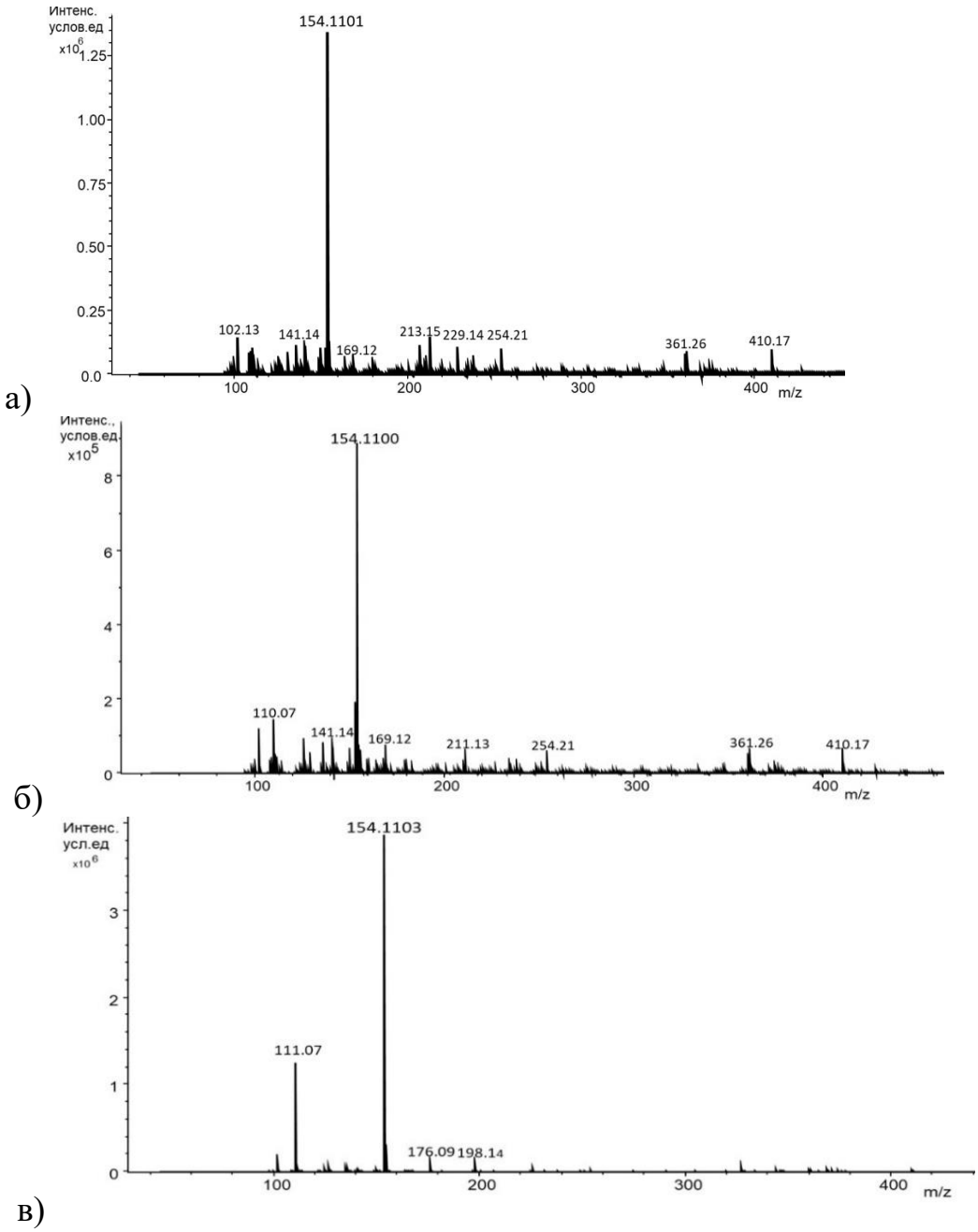


Рисунок 2 – Масс-спектры, зарегистрированные во время выхода компонента, содержащего ион с *m/z* 154.110 а) время удерживания 7.1 мин; б) время удерживания 8.3 мин; в) время удерживания 8.7 мин

Полученные результаты (рисунок 3) делают возможным предположить структуры изучаемых соединений. Можно утверждать, что удалось выделить из смеси продуктов трансформации НДМГ изомерные вещества с *m/z* 154.110

и 224.163. Из-за того, что исследуемые соединения не были ранее описаны как продукты трансформации НДМГ, поиск их структур в химических базах не дал результатов, т.к. эти вещества не описаны и ранее не были исследованы или синтезированы, и, соответственно, они отсутствуют в базе данных.

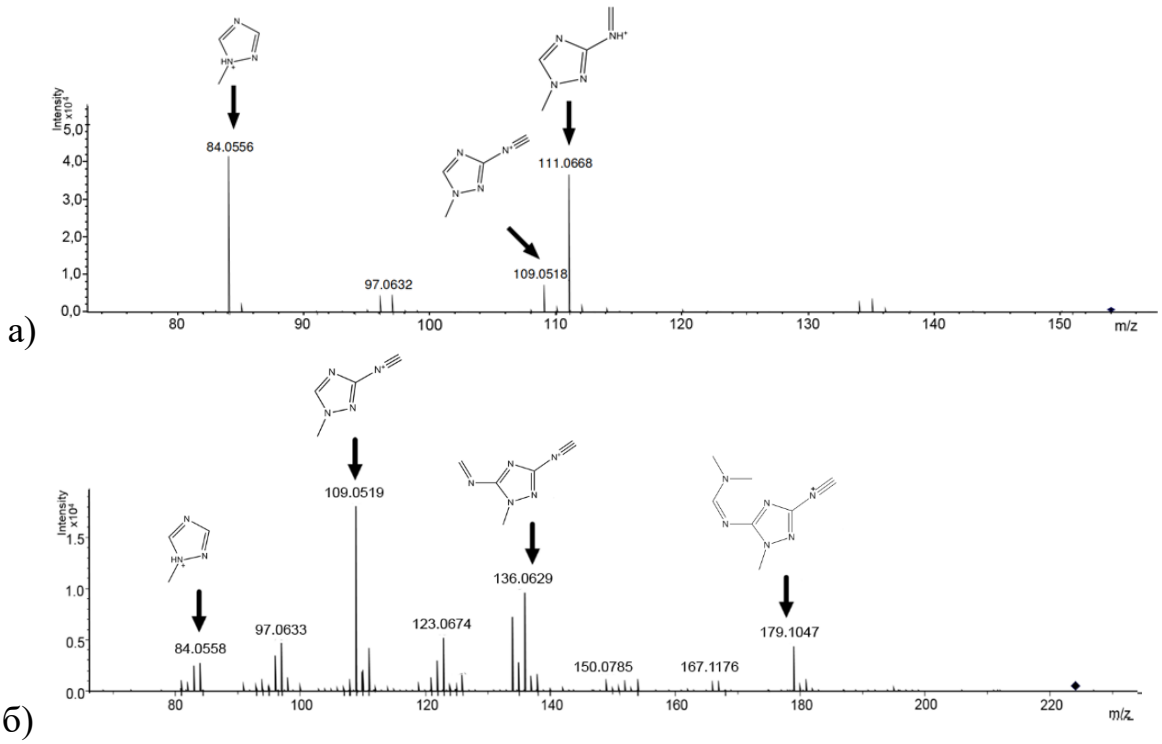


Рисунок 3 – Тандемный масс-спектр распада иона с а) *m/z* 154.110 и б) *m/z* 224.163

Для получения более полной информации о молекулярном строении исследуемых компонентов необходимо было выделить исследуемые вещества. Препаративно выделенные и очищенные два образца веществ, дающих ион 224, и три образца веществ, дающих ион 154, были переданы на анализ методом ЯМР. Опираясь на полученные результаты, удалось сделать предположение о строении анализируемых соединений. Эти вещества относятся к триазолам, которые являются продуктами трансформации НДМГ. Обнаруженные соединения изображены на рисунках 4 и 5. Это 3 структурных изомера N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide), N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)formimidamide), N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (IUPAC N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide) (рисунок 4), дающих ион с *m/z* 154, и 2 структурных изомера N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид (IUPAC N',N''-(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)) и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид) (IUPAC N',N''-(4-methyl-4H-1,2,4-

triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)) (рисунок 5), дающих ион с *m/z* 224.

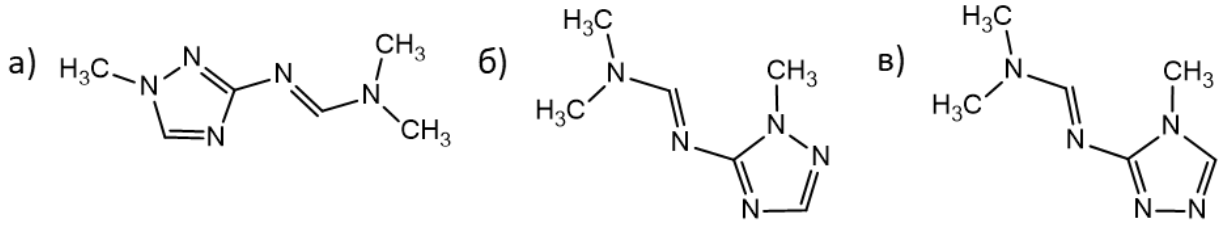


Рисунок 4 – Структурные изомеры N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (а), N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид (б), N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид (в)

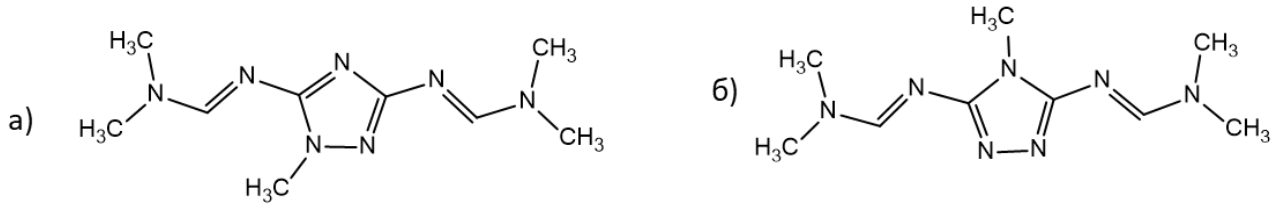


Рисунок 5 – Структурные изомеры N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид (а) и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид) (б)

На рисунке 6 представлена возможная схема фрагментации иона с *m/z* 224.

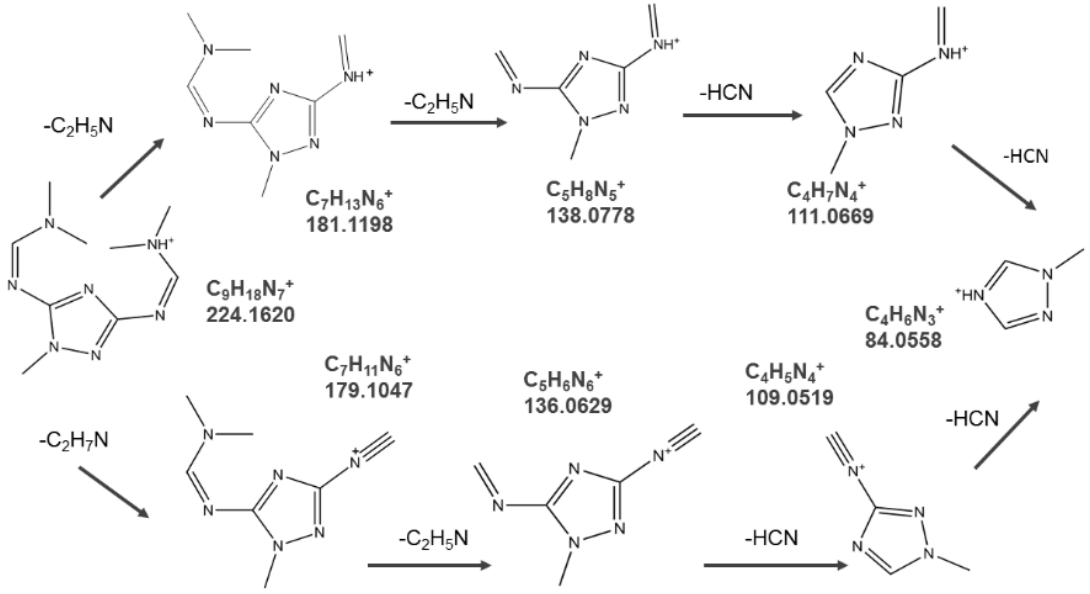


Рисунок 6 – Возможные схемы фрагментации иона с *m/z* 224

Для выделенных новых продуктов трансформации НДМГ в рамках метода Феллера–Петерсона–Диксона, основанного на построении химических реакций, были получены надежные энтальпии образования в газовой фазе.

Такие расчеты выполнены с целью предсказания вероятности образования различных продуктов трансформации в процессе разложения НДМГ.

### 3.2 Детектирование 1,1-диметилгидразина и нефтепродуктов в тканях бентосных организмов

На втором этапе работы была исследована переданная в лабораторию выборка морских организмов (краб (*Telmessus cheiragonus*), рак-отшельник (*Pagurus middendorffii*) и морской еж (*Strongylocentrotus intermediateus*)) на возможность влияния пролива НДМГ или нефти/нефтепродуктов, который мог привести к массовой гибели морских организмов на п-ве Камчатка, Авачинский залив в сентябре 2020 г. Хромато-масс-спектрометрический анализ в режиме мониторинга выделенных ионов для 10 распространённых продуктов трансформации НДМГ показал отсутствие совпадений характеристических ионов и их интенсивностей, что указывает на отсутствие данных соединений в исследуемых образцах. В связи с этим можно сделать вывод, что НДМГ и продукты его трансформации не были обнаружены в образцах. Полученные хроматограммы гексановых экстрактов морских организмов не показали типичного для нефтяных углеводородов распределения алканов. Были обнаружены такие *н*-алканы, как *н*-$C_7$, *н*-$C_8$, *н*-$C_{15}$, *н*-$C_{17}$, *н*-$C_{20}$. Основные биогенные *н*-алканы (*н*-$C_{17}$ и *н*-$C_{15}$) наблюдались во всех образцах, однако известно, что эти *н*-алканы наиболее распространены в морском фитопланктоне и макроводорослях; биомаркеры нефтяного загрязнения (терпаны, гопаны и стераны) также не были обнаружены в этих образцах. Различия в содержании нефтяных компонентов между морским ежом и другими проанализированными организмами (раком-отшельником и крабом) могут быть связаны с принадлежностью к разным родам и, как следствие, с разным жизненным метаболизмом этих морских организмов. Также было определено содержание тяжелых металлов в тканях морских организмов, т.к. загрязнение нефтью вносит вклад в повышение уровня содержания тяжелых металлов. На рисунке 7 представлены концентрации элементов (Co, As, Cu, Fe, Pb и Zn) в образцах тканей *T.cheiragonus* и *P.middendorffii*. Согласно полученным данным, содержание металлов не превышает предельно допустимые концентрации, но отмечено, что рак-отшельник накапливает больше тяжелых металлов. Концентрация Cd в мягких тканях рака-отшельника по стандартам ВОЗ находится на предельно допустимом уровне. Концентрация Ni в панцире превышает концентрацию в мягких тканях. Этот металл содержится в нефти, и его концентрации колеблются в широких интервалах, но полученные результаты не указывают на возможное загрязнение нефтью. В ходе данной работы можно сделать вывод, что гибель изучаемых организмов не была следствием проливов нефти или ракетного горючего.

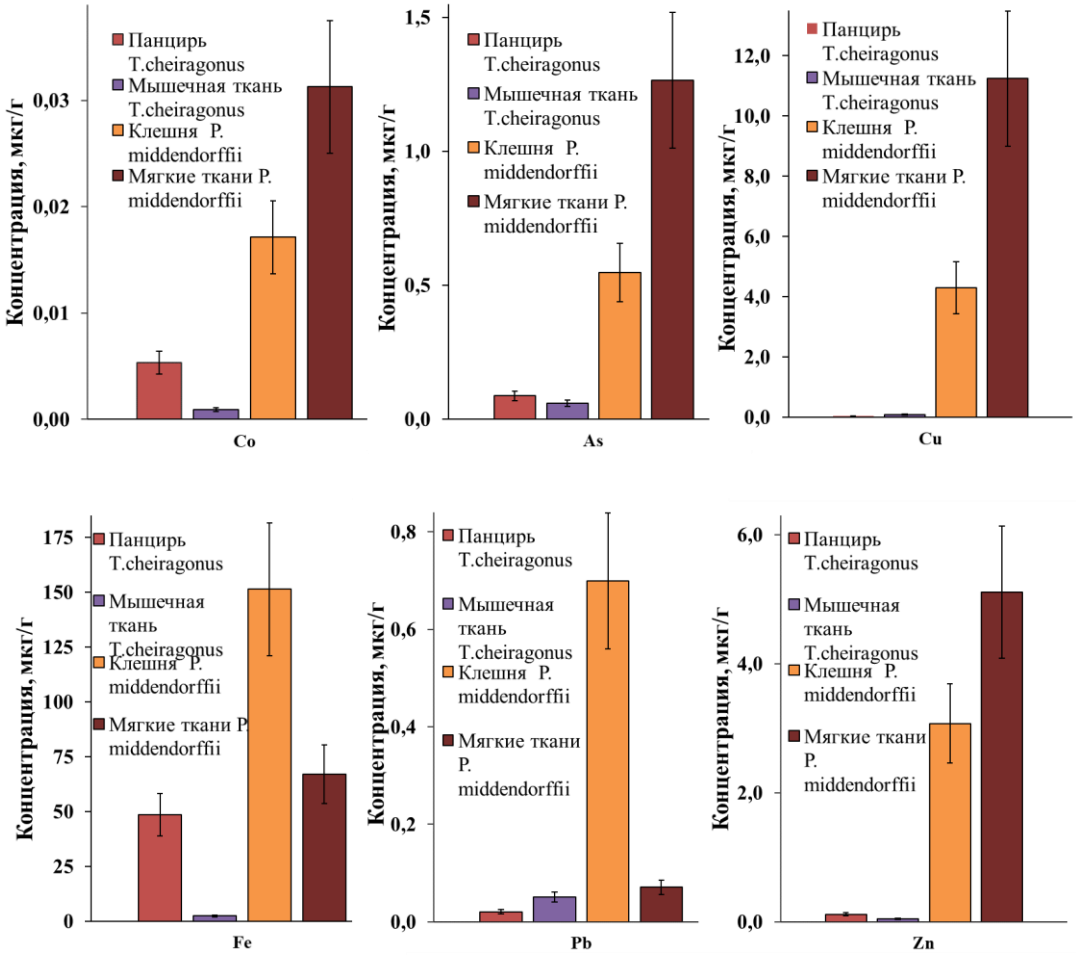


Рисунок 7 – Концентрация микроэлементов (Co, As, Cu, Fe, Pb и Zn) (мкг/г влажной массы) в образцах тканей *T.cheiragonus* и *P.middendorffii*

### 3.3 Изучение трансформации 1,1-диметилгидразина в тканях растений

В связи с ограниченным количеством работ по изучению воздействия НДМГ на биологические объекты при изучении морских организмов пришлось столкнуться с рядом трудностей из-за отсутствия методов анализа и идентификации. Поэтому на третьем этапе принято решение изучить загрязнение НДМГ растительных объектов. В качестве модельных объектов были взяты семена кабачка (*Cucurbita pepo L.*) и кресс-салата огородного (*Lepidium sativum L.*). Для определения продуктов трансформации НДМГ в растительном материале был разработан простой и надежный ГХ-МС метод. В данном исследовании проявилось токсическое действие НДМГ на семена кабачков и кресс-салата при проращивании в загрязненной воде; рост и развитие семян были подавлены, наблюдалась деградация ростков. Анализ растительных экстрактов методом ГХ-МС показал, что 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТА) образовывался при всех концентрациях НДМГ. 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол и 1-формил-2,2-диметилгидразин были обнаружены в тканях кабачков при концентрациях НДМГ 5 и 10 г/л. 1-формил-2,2-диметилгидразин был обнаружен в тканях кресс-салата, когда семена проращивались в воде с концентрацией 5 и 10 г/л НДМГ. Поскольку продукты трансформации НДМГ

в тканях растений были похожи на те, которые образуются при окислении в воде, было решено провести дополнительный эксперимент. Для этого проросшие семена кабачков опрыскивали водным раствором НДМГ для имитации воздействия только на ткани растения, в то время как субстрат не подвергался воздействию загрязнителя. Таким образом исключалось попадание продуктов трансформации НДМГ, образовавшихся в водном растворе, в растительные экстракты. По результатам эксперимента оказалось, что однократное воздействие НДМГ не вызвало деградацию ростков в период нашего эксперимента. На рисунке 8 представлены хроматограммы экстрактов растений, полученные через 24 ч (а) и через 4 ч (б) после опрыскивания водным раствором НДМГ.

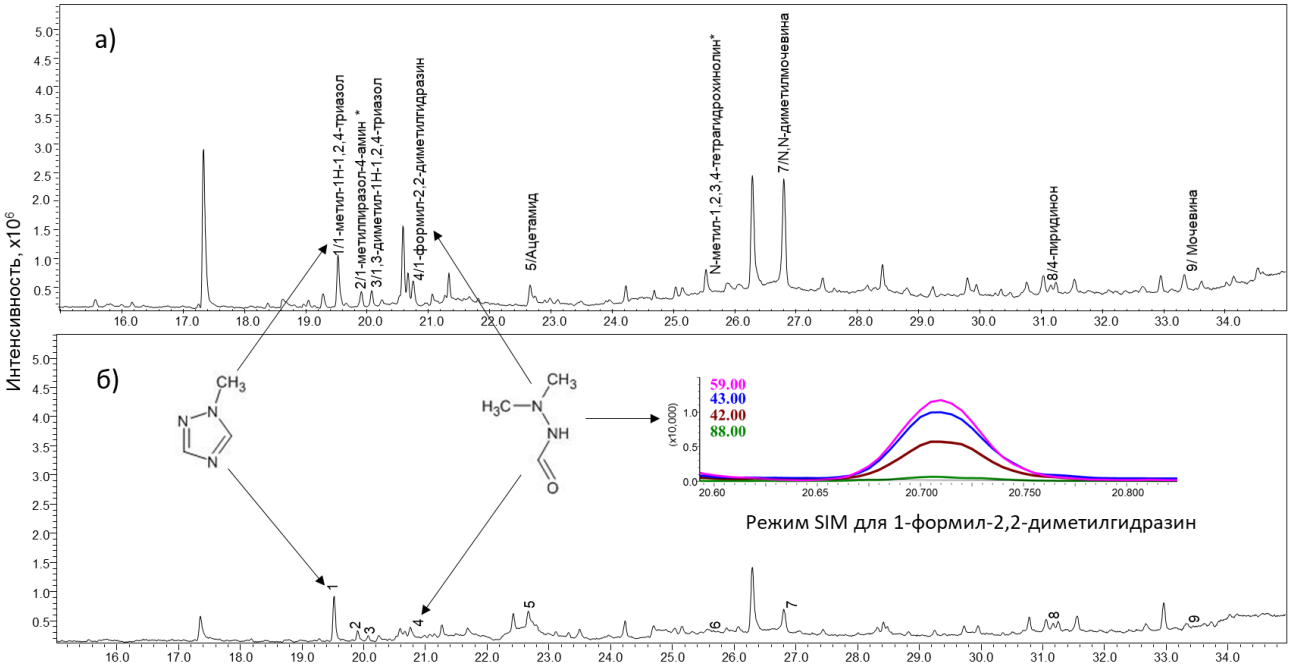


Рисунок 8 – Хроматограмма ПИТ экстрактов кабачков после 24 ч воздействия НДМГ (а) и 4 ч воздействия НДМГ (б). Непомеченные пики относятся к веществам, образующимся в растении. * – соединения с совпадением в библиотеке NIST MS ≤ 90%

Для идентифицированных с помощью масс-спектральной библиотеки продуктов трансформации НДМГ были рассчитаны физико-химические характеристики удерживания – индексы удерживания. Усложняет идентификацию отсутствие литературных индексов удерживания для некоторых продуктов трансформации. Литературные индексы удерживания совпадают с экспериментальными индексами удерживания для уксусной кислоты, ацетамида и 2-пирролидинона, что подтверждает идентификацию данных продуктов. Предсказанные индексы удерживания на полярной фазе подтверждают структуры для таких компонентов, как 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол и N,N-диметилмочевина.

Таким образом, МТА может быть рассмотрен в качестве маркера загрязнения НДМГ растений. В то же время совместное нахождение этого

маркера и других соединений, обнаруженных в данном исследовании, таких как 1-формил-2,2-диметилгидразин и 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазол, можно рассматривать как дополнительное подтверждение воздействия НДМГ.

### 3.4 Нефтехимическое загрязнение арктических почв на территории тропосферной радиорелейной станции «Кама»

В четвертой части работы объектом исследования стало загрязнение территории токсичными компонентами углеводородных горючих. Необходимо было идентифицировать источник загрязнения территории нефункционирующей ТРРС «Кама» в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный). Исследованы образцы почвогрунтов, вод и растений, отобранные на территории нефункционирующей ТРРС «Кама» во время летних экспедиций в 2018-2019 гг., организованных РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина и НП «Российский центр освоения Арктики». Для изучения возможной вертикальной миграции загрязнителей на территории в месте заложения почвенного разреза были отобраны пробы почвогрунтов с разных глубин (0 – 20 см; глубина 20 – 40 см; глубина 40 – 70 см).

Основным предположением о происхождении источника загрязнения почвы стал возможный пролив нефтепродуктов в результате функционирования этой станции. Для проверки данного предположения был проведен качественный анализ методом ГХ-МС органических экстрактов, полученных из проб почвогрунтов, отобранных на исследуемой территории. На рисунке 9 представлена хроматограмма по полному ионному току органической составляющей анализируемых экстрактов, полученных из образцов почвогрунта. Полученные хроматографические профили совпадают с хроматографическими профилями, полученными при изучении загрязненных дизельным топливом почв.

В таблице 1 приведены рассчитанные по экспериментальным данным индексы удерживания идентифицируемых соединений, а также литературные индексы удерживания, которые соответствуют установленному соединению по библиотеке масс-спектров. Литературные индексы совпадают практически со всеми рассчитанными по экспериментальным данным индексами удерживания. По полученным результатам можно предположить, что 1-метилдекагидронафталин (RT=12.6 мин) и 4,6-диметилдодекан (RT=16.2 мин) идентифицированы неверно, так как экспериментальный индекс удерживания 1-метилдекагидронафталина отличается от литературного на 25 ед., а экспериментальный индекс удерживания 4,6-диметилдодекана отличается на 53 ед. Компонент с временем удерживания 17.3 мин был идентифицирован как 3,5-диметилдодекан, но для данного вещества отсутствует литературный индекс удерживания. Для данной структуры был предсказан индекс удерживания на неполярной неподвижной фазе, который составил 1314. Данный результат указывает на правильную идентификацию данного компонента. Отсутствие легких углеводородов связано с длительными процессами испарения и выветривания, а также деградации и трансформации

в естественных арктических условиях. Кроме того, рассчитанное соотношение лёгких и тяжелых изопреноидов (R = 0.907 – 1.044) характерно для дистиллятных топлив средней группы, таких как дизельное топливо.

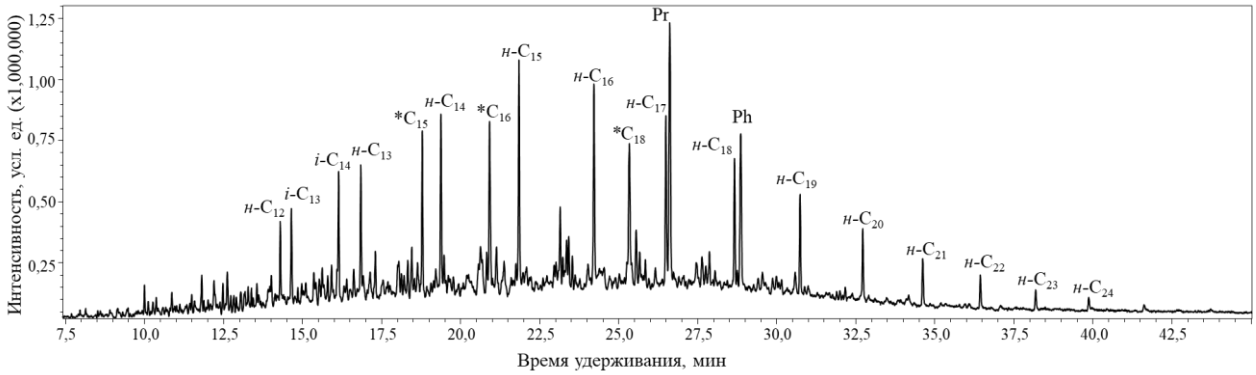


Рисунок 9 – Хроматограмма по полному ионному току образца почвогрунта (П1), где *н*-$C_n$ – *н*-алканы; *i*-$C_n$ – *изо*-алканы; *$C_n$ – изопреноидные УВ; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)

Таблица 1 – Идентифицированные компоненты органических экстрактов образцов почвы П1-П4 и сравнение индексов удерживания

| № | Время удерживания, мин | Соединение | Индекс удерживания, экспериментальный | Индекс удерживания, литературный |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 11.8 | Ундекан | 1100 | |
| 2 | 12.6 | 1-Метилдекагидронафталин | 1133 | 1159 |
| 3 | 14.3 | Додекан | 1200 | |
| 4 | 14.7 | 3,6-диметилдодекан | 1214 | 1215 |
| 5 | 16.2 | 4,6-диметилдодекан | 1272 | 1325 |
| 6 | 16.9 | Тридекан | 1300 | |
| 7 | 17.3 | 3,5-диметилдодекан | 1318 | – $RI_{предсказ}$= 1314 |
| 8 | 18.3 | 2,3-диметилдодекан | 1358 | 1353 |
| 9 | 18.8 | Фарнезан (2,6,10-триметилдодекан) | 1376 | 1379 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 19.4 | Тетрадекан | 1400 | |
| 11 | 19.5 | 4,8-диметил-тридекан | 1404 | 1407 |
| 12 | 20.6 | Октилциклогексан | 1450 | 1440 |
| 13 | 20.8 | 4-метил-тетрадекан | 1458 | 1459 |
| 14 | 20.9 | 2,6,10-триметилтридекан | 1462 | 1461 |
| 15 | 21.1 | 3-метил-тетрадекан | 1470 | 1472 |
| 16 | 21.9 | Пентадекан | 1500 | |
| 17 | 23.2 | 4-метилпендадекан | 1558 | 1560 |
| 18 | 23.5 | 3-метилпендадекан | 1571 | 1572 |
| 19 | 24.2 | Гексадекан | 1600 | |
| 20 | 25.4 | Норпристан (2,6,10-триметилпентадекан) | 1649 | 1649 |
| 21 | 26.5 | Гептадекан | 1700 | |
| 22 | 26.6 | Пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) | 1706 | 1707 |
| 23 | 28.7 | Октадекан | 1800 | |
| 24 | 28.9 | Фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) | 1809 | 1811 |
| 25 | 30.8 | Нондекан | 1900 | |
| 26 | 32.7 | Эйкозан | 2000 | |
| 27 | 34.6 | Генэйкозан | 2100 | |
| 28 | 36.5 | Докозан | 2200 | |
| 29 | 38.2 | Трикозан | 2300 | |
| 30 | 39.9 | Тетракозан | 2400 | |
| стандартное отклонение при расчете RI по экспериментальным данным 1%, ошибка предсказания RI на неполярной фазе 5% | | | | |

Рассчитанные диагностические соотношения изопреноидов (таблица 2) также подтверждают предположение о происхождении нефтяного загрязнения. Значения соотношений сравнивались с теми, которые были установлены для свежего дизельного топлива. Поскольку фарнезан менее устойчив к выветриванию, соотношение пристан/фарнезан было выше, чем для свежего дизельного топлива, как и соотношение пристан/фитан, поскольку пристан имеет наибольшее относительное содержание, а фитан разлагается

быстрее, чем пристан. Значения соотношения норпристан/фарнезан, норпристан/2,6,10-триметилтридекан и норпристан/фитан были в целом ниже, а соотношение пристан/норпристан – выше, чем для свежего дизельного топлива. Все эти результаты подтверждают гипотезу о том, что источником загрязнения почвы было дизельное топливо.

Таблица 2 – Диагностические соотношения изопреноидов

| Изопреноиды | П1 | П2 | $П3_{0–20}$ | П4 | Стандарт дизельного топлива |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{17}$/пристан | 0.52 | 0.49 | 0.39 | 0.13 | 2.63 |
| $C_{17}$/норпристан | 1.12 | 1.18 | 0.78 | 0.30 | 1.57 |
| $C_{18}$/ норпристан | 0.75 | 0.69 | 0.49 | 0.13 | 1.04 |
| $C_{18}$/фитан | 0.58 | 0.36 | 0.36 | 0.08 | 2.33 |
| $C_{17}$/2,6,10-ТМТ* | 0.93 | 0.66 | 0.57 | 0.37 | 2.05 |
| Пристан /норпристан | 2.17 | 2.40 | 1.99 | 2.29 | 0.6 |
| Пристан /фитан | 1.70 | 1.25 | 1.47 | 1.38 | 1.34 |
| Пристан /2,6,10-ТМТ | 1.80 | 1.34 | 1.38 | 2.90 | 0.78 |
| Норпристан /фитан | 0.78 | 0.52 | 0.74 | 0.60 | 2.24 |
| Пристан /2,6,10-ТМТ | 0.83 | 0.56 | 0.69 | 1.27 | 1.3 |
| $C_{17}$/фарнезан | 1.23 | 0.92 | 0.57 | 0.59 | 2.22 |
| Пристан/фарнезан | 2.39 | 1.87 | 1.45 | 4.57 | 0.85 |
| Норпристан/фарнезан | 1.10 | 0.78 | 0.73 | 2.00 | 1.41 |
| *2,6,10-ТМТ = 2,6,10-триметилтридекан<br>П1-П4 – образцы почвогрунтов | | | | | |

Анализ ГХ-МС и рассчитанные значения диагностического соотношения изопреноидов подтвердили, что основным загрязнителем было дизельное топливо, использовавшееся во время работы станции. За более чем 20 лет в условиях арктического климата загрязнение дизельным топливом не полностью деградировало, и в настоящее время концентрация углеводородного загрязнения достигает уровня 100 г/кг и выше (рисунок 10). Нефтяные углеводороды медленно проникают в глеевую почву тундры до уровня вечной мерзлоты, но с оттаиванием грунта и дождевой водой загрязняющие вещества мигрируют вниз по склону. Органические загрязнители таким образом попадают в водоемы, где происходит их аккумуляция.

Высокие концентрации Fe и Mn в образцах почвы и воды объясняются составом тундровой глеевой почвы. В образцах почвы было обнаружено превышение фоновых концентраций таких элементов, как V, Cr, Cd, Pb, Ni и Zn. Содержание V и Cr в воде озера превышало ПДК, что свидетельствует о

миграции V и Cr с загрязненной территории. Для анализа распределения металлов между растениями и почвой были исследованы образцы растения (Р) и почвы (П5), на которой оно росло. Результаты анализа ИСП-МС и значения фактора биоаккумуляции (КБ), рассчитанные для *E. scheuchzeri*, приведены в таблице 3.

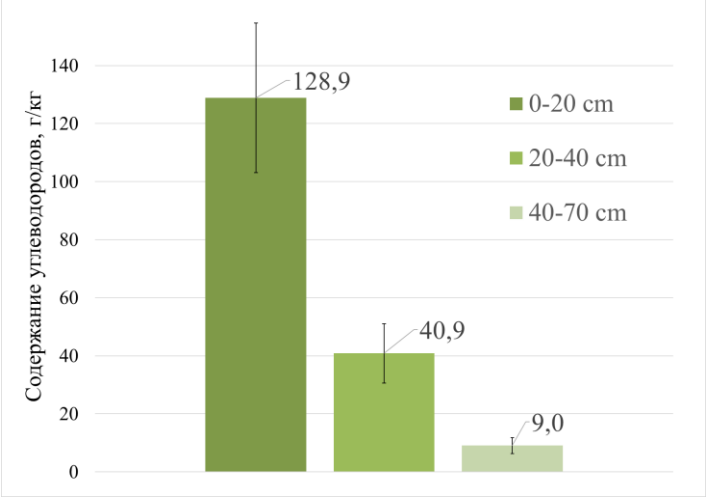


Рисунок 10 – Снижение концентрации неполярных УВ в почвенном профиле (глубина 0 – 70 см)

Таблица 3 – Концентрация тяжелых металлов в тканях растений и почве

| Элемент | Растение (Р), мг/кг | Образец почвы (П5), мг/кг | $КБ_{сред}$ |
|---|---|---|---|
| V | 0.33±0.13 | 2.4±0.8 | 0.2 |
| Cr | 0.95±0.16 | 6.0±0.1 | 0.2 |
| Mn | 29±0.2 | 18±0.3 | 1.6 |
| Fe | 343±10 | 294±8 | 1.2 |
| Co | 0.02±0.01 | 0.07±0.02 | 0.3 |
| Ni | 0.69±0.25 | 0.97±0.35 | 0.8 |
| Cu | 1.8±0.1 | 3.9±0.3 | 0.5 |
| Zn | 7.4±1.0 | 18±2 | 0.4 |
| As | 1.1±0.2 | 2.2±0.4 | 0.5 |
| Mo | 72±11 | 3.5±0.5 | 21.0 |
| Ag | 0.79±0.15 | 0.90±0.18 | 0.9 |
| Cd | 0.12±0.02 | 0.07±0.01 | 1.8 |
| Ba | 14±0.3 | 6.0±0.2 | 2.3 |
| Pb | 17±0.5 | 4.0±1.2 | 4.7 |
| Bi | 3.7±1.0 | 3.8±1.0 | 1.0 |
| U | 0.15±0.05 | 0.30±0.09 | 0.5 |

Вид растения *E. scheuchzeri*, обитающего на исследуемой территории, толерантен к загрязнению дизельным топливом и металлами. Растение накапливает Cd ($КБ_{Cd}$=1.8) и Pb ($КБ_{Pb}$=4.7) (таблица 3), улучшает структуру

почвы и газообмен, тем самым стимулируя процессы естественного очищения или биоремедиации почвы. Благодаря данным особенностям *E. scheuchzeri* можно использовать в качестве фиторемедианта в районах углеводородного загрязнения территорий, находящихся в арктических широтах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был разработан комплексный подход к анализу токсичных углеводородных и гидразиновых компонентов топлив в объектах окружающей среды и определению источника загрязнения. Выработанный алгоритм позволяет улучшить подход к идентификации токсичных компонентов углеводородных и гидразиновых горючих, который можно распространить на другие объекты исследования. Разработан надежный хромато-масс-спектрометрический метод анализа продуктов трансформации НДМГ в растениях. Изучены продукты трансформации НДМГ и идентифицированы новые, ранее не описанные вещества, и рассчитаны физико-химические характеристики удерживания для подтверждения их структур.

### Выводы

1. С помощью комплексного использования физико-химических методов идентифицированы новые продукты трансформации НДМГ и установлены их структуры. Эти вещества N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид).
2. На основании лабораторных экспериментов предложен маркер загрязнения НДМГ растений – 1-метил-1H-1,2,4-триазол, а дополнительным критерием воздействия является присутствие 1,3-диметил-1,2,4-триазола и 1-формил-2,2-диметилгидразина.
3. Выполнены теоретические расчеты физико-химических характеристик удерживания аминных и углеводородных загрязнителей в хорошем согласии с определенными в настоящей работе экспериментальными значениями. Полученные физико-химические характеристики удерживания с помощью мультимодального метода машинного обучения позволяют увеличить степень надежности идентификации.
4. Выполнен комплексный анализ загрязнений в районе локальной экологической катастрофы в арктическом регионе РФ (п-ов Ямал, п. Мыс Каменный). Показано, что основным источником хронического загрязнения территории стал разлив дизельного топлива.
5. Выполнен комплексный анализ образцов, отобранных в районе экологической катастрофы на п-ве Камчатка (Авачинский залив). Показано,

что гибель изученных морских животных не была вызвана проливом НДМГ, нефти/нефтепродуктов.

6. Показано, что такое эндемичное растение, как пушица (*E. scheuchzeri*), проявляет устойчивость к тяжелым металлам (Mo, Cd, Pb) и толерантна к высокому уровню содержания нефтяных углеводородов. Данные особенности *E. scheuchzeri* подтверждают возможность использования этого растения в качестве фиторемедианта в районах углеводородного загрязнения территорий, находящихся в арктических широтах.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Karnaeva, A. E. 1-Methyl-1H-1, 2, 4-triazole as the main marker of 1, 1-dimethylhydrazine exposure in plants / **A. E. Karnaeva**, A. L. Milyushkin, Z. B. Khesina, A. K. Buryak //Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Т. 29. – №. 42. – С. 64225-64231. Q1 (Scopus, WoS)

2. Karnaeva, A. Aged diesel and heavy metal pollution in the Arctic tundra (Yamal Peninsula, Russia) / **A. Karnaeva**, O. Kulikova, E. Mazlova, A. Buryak //Science of The Total Environment. – 2021. – Т. 792. – С. 148471. Q1 (Scopus, WoS)

3. Kulikova O. Surfactant-enhanced treatment of oil-contaminated Arctic tundra soil: Ecotoxicological assessment / O. Kulikova, E. Mazlova, V. Terekhova, **A. Karnaeva**, N. Malina, T. Smirnova //Environmental Technology & Innovation. – 2021. – Т. 23. – С. 101570. Q1 (Scopus, WoS)

4. Khesina, Z. B. The mysterious mass death of marine organisms on the Kamchatka Peninsula: A consequence of a technogenic impact on the environment or a natural phenomenon? / Z. B. Khesina, **A. E. Karnaeva**, I. S. Pytskii, A. K. Buryak //Marine Pollution Bulletin. – 2021. – Т. 166. – С. 112175. Q1 (Scopus, WoS)

5. Куликова О. А. Идентификация источника нефтяного загрязнения арктических почвогрунтов и их рекультивация IN-SITU методами / О. А. Куликова, **А. Е. Карнаева**, Е. А. Мазлова, Д. И. Брадик, И. А. Шаверин, Н. В. Ткачев //Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. – №. 6. – С. 27-33.

6. Milyushkin A. L. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1, 1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin, A. V. Semeikin, S. D. Iartsev, **A. E. Karnaeva**, A. K. Buryak, //Chemosphere. – 2019. – Т. 217. – С. 95-99. Q1 (Scopus, WoS)

7. Iartsev S. D. Surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for the detection of low-molecular-weight and oligomeric products of 1, 1-dimethylhydrazine transformation on the surfaces of construction materials / S. D. Iartsev, I. S. Pytskii, A. E. **Karnaeva**, A. K. Buryak //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Т. 11. – №. 4. – С. 680-683.

8. Карнаева А. Е. Скрининг продуктов трансформации 1, 1-диметилгидразина на поверхности шунгита методом масс-спектрометрии МАЛДИ / **А. Е. Карнаева**, С. Д. Ярцев, И. А. Полунина, А. К. Буряк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – №. 2. – С. 196-203.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Karnaeva A. Investigation of man-caused contaminated sites in the Arctic region / A. Karnaeva, O. Kulikova, E. Mazlova, A. Buryak //Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration. – Springer, Cham, 2019. – С. 661-664.
2. Kulikova O. Applicability of Surfactant-Enhanced Remediation in Arctic Conditions / O. Kulikova, E. Mazlova, T. Smirnova, A. Karnaeva //Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration. – Springer, Cham, 2019. – С. 717-721.
3. Карнаева А. Е. Сравнение различных методов пробоподготовки для проведения хромато-масс-спектрометрии ПХБ / А.Е. Карнаева, Д. И. Брадик, А. К. Буряк, Е. А. Мазлова //Кинетика и динамика обменных процессов. – 2018. – С. 60-61.
4. Карнаева А. Е. Масс-спектрометрия МАЛДИ для скрининга продуктов трансформации НДМГ / А.Е. Карнаева, А. К. Буряк //ФИЗИКОХИМИЯ-2016: XI конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. – 2016. – С. 48-48.
5. Буряк А. К. Хромато-масс-спектрометрия в междисциплинарных экологических исследованиях / А. К. Буряк, А.Е. Карнаева, Д. Д. Матюшин, И. А. Миненкова, И. С. Пыцкий //Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. – 2021. – С. 32-32.
6. Karnaeva A. Determination of various xenobiotic substances in soil samples of the arctic region of Russia / A. Karnaeva, O. Kulikova, A. Buryak //Mendeleev 2019. – 2019. – С. 465-465.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность за ценные рекомендации, помощь в написании диссертации и предоставление объектов исследования д.т.н., проф. Е.А. Мазловой. Автор выражает глубокую благодарность за помощь, поддержку и ценные советы при подготовке диссертационной работы всем коллегам, принимавшим участие в исследовании и оказавшим влияние на его ход. Автор особо выражает искреннюю признательность к.т.н. О.А. Куликовой и к.х.н. А.Л. Милюшкину за ценные советы и помощь в проведении экспериментов. Благодарность к.х.н. Ю.В. Миненкову (лаборатория квантово-химических расчетов ФИЦ ХФ РАН) за выполнение расчетов термодинамических характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках соглашения № 075-15-2020-782 от 28.09.2020 «Физико-химические основы решения проблем селективности для создания инновационных технологий».