

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук **Хрептуговой Анны Николаевны**

на тему: «Молекулярный состав растворенного органического вещества как экологический маркер для мониторинга воздействия потепления климата на моря российской Арктики» по специальности 1.5.15. Экология

Актуальность

За последние десятилетия обозначен ряд глобальных проблем человечества, в число которых включено потепление климата. Одной из наиболее уязвимых к глобальному потеплению является Арктическая зона РФ – климатообразующий регион мирового значения. Уязвимость обусловлена высокой хрупкостью арктических экосистем из-за низкого потенциала адаптации в виду суровых условий. Повышение температуры и таяние вечной мерзлоты приводит к оттаиванию почвы, что высвобождает захороненный органический углерод (ОУ) и парниковые газы (метан и углекислый газ), создавая замкнутый цикл потепления.

Несмотря на очевидную значимость этого процесса, до настоящего времени отсутствовали систематические исследования молекулярного состава растворенного органического углерода (РОВ) в шельфовых водах российской Арктики, особенно в труднодоступных восточных секторах. Ключевой проблемой остается отсутствие надежных молекулярных маркеров, позволяющих отличать «древний» мерзлотный углерод от современного терригенного и автохтонного морского ОВ, а также устанавливать взаимосвязь между молекулярной архитектурой РОВ и интенсивностью эмиссии метана. Без решения этой задачи невозможно построение точных прогностических климатических моделей и организация эффективного экологического мониторинга.

В связи с этим диссертационная работа Хрептуговой А.Н., направленная на изучение молекулярного состава РОВ арктического шельфа, выявление молекулярных сигнатур деградации мерзлоты и эмиссии метана, и разработку инструментов мониторинга на основе спектральных методов, является несомненно **актуальной**.

Научная новизна работы очевидна. Диссертантом впервые показано, что метод масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС-ИЦР ПФ) может быть использован для молекулярного картирования водных масс шельфа АЗРФ. В работе впервые показано наличие уникального молекулярного пула

РОВ шельфа АЗРФ, в составе которого преобладают консервативные молекулярные структуры – алициклические соединения, высоко замещенные карбоксильными группами. Впервые выявлен восточный тренд в гидрооптических свойствах морей Арктического шельфа в виде нарастания интенсивности коротковолновой флуоресценции как следствие возрастания доли азотсодержащего органического вещества в интегральном пуле РОВ шельфа. Автором впервые установлена корреляционная взаимосвязь между эмиссией метана и вкладом полифенольных соединений в молекулярный состав придонного РОВ, разработана и валидирована прогностическая модель, связывающая молекулярный состав образцов РОВ с параметрами поглощения и флуоресценции морской воды.

Основной теоретической и практической значимостью работы Хрептуговой А.Н. является установление прямой связи между оптическими дескрипторами и молекулярными характеристиками РОВ вод шельфа, позволяющей различать аллохтонные и автохтонные компоненты РОВ и оценивать вклад ароматического терригенного вещества. Благодаря предложенным подходам стало возможным проведение молекулярного картирования РОВ анализируемых вод с выделением обогащенных азотом биодоступных компонентов вечной мерзлоты. Это позволит моделировать потоки органического углерода в Арктике в условиях глобального потепления климата.

Автором представлен метод выделения РОВ в граммовых количествах с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, доказана сопоставимость молекулярных характеристик полученных образцов РОВ с данными описанного в литературе протокола для упакованных картриджей BondElut, получены репрезентативные образцы РОВ для ряда северных морей АЗРФ.

В диссертационной работе представлены прогностические модели «молекулярный состав РОВ – характеристики поглощения и флуоресценции морской воды» (SUVA₂₅₄, ASM₂₈₀) для оперативного мониторинга качества органического вещества в морях Арктического шельфа.

Результаты диссертационной работы внедрены в практику образовательной и научной деятельности химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а именно, при разработке лекционных и семинарских занятий по анализу данных по молекулярному и структурному групповому составу природного органического вещества в рамках курса «От супрамолекул к супраколлоидам: экоадаптивная химия сложных сис-

тем» для студентов 6-го курс химического факультета МГУ по направлению подготовки 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия.

Достоверность результатов исследования не вызывает сомнений. Диссертантом применялись современные высокочувствительные методы МС-ИЦР ПФ, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, спектроскопии в УФ-видимой областях спектра и флуоресцентной спектроскопии, являющиеся на сегодняшний день признанными надежными инструментальными аналитическими методами.

Для обработки результатов исследований и принятия решения о возможности использования в прогностических моделях предложенных предикторов – спектральных характеристик светопоглощения и флуоресценции и молекулярных хемотипов в составе РОВ – автором использовались методы математической статистики, которые позволяют выявлять статистически значимые связи, обосновывать выбор соответствующих параметров в качестве индикаторов происхождения РОВ на шельфе АЗРФ.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в работе, помимо достоверности полученных результатов, подкрепляется публикациями автора в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах и докладами на международных и российских научных конференциях.

Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа Хрептуговой А.Н. состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 238 страницах машинописного текста и включает 105 рисунков, 21 таблицы, 13 приложений и список цитируемой литературы, состоящий из 236 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и поставлены задачи. Представлены научная новизна работы, её практическая значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертантом рассмотрена и систематизирована современная информация о запасах консервативного органического вещества, сосредоточенного в отложениях многолетнемерзлых пород. Приведена важность поиска маркерных соединений на основе обработки данных о молекулярном и структурно-групповом составе РОВ, позволяющая получить целостное представление о состоянии всего арктического ландшафта и процессах деградации вечной мерзлоты. Подчеркнуто ключевое значение методов МС-ИЦР ПФ и спектроскопии ЯМР для изучения природных объектов и по-

иска молекулярных маркеров. Обозначены перспективы использования оптических подходов (флуоресцентной и УФ-видимой спектроскопии) для идентификации источников и путей трансформации РОВ в морских водах. Показана перспективность применения количественных взаимосвязей между молекулярными характеристиками РОВ и ключевыми климатообразующими факторами. Отмечена перспективность использования корреляционного анализа для интеграции молекулярных параметров в систему мониторинга и оценки воздействия климатических изменений на арктические экосистемы.

Сам литературный обзор написан научным языком, тщательно выверен и систематизирован, детально проработаны источники литературы.

Во второй главе (методическая часть) приведены сведения об использованных реактивах и материалах, методиках проведения испытаний.

В третьей главе (результаты и их обсуждения) представлены и обсуждены полученные в процессе исследования результаты.

В первом разделе обоснован выбор районов исследований в АЗРФ с учётом климатически значимых процессов — деградации многолетней мерзлоты и связанных с ней выносом захороненного органического углерода и эмиссией глубоководного метана. Основными районами отбора проб на шельфе АЗРФ выбраны Карское, Лаптевых и Восточно-Сибирское моря, характеризующиеся присутствием выносного РОВ сибирскими реками (Обь, Лена, Индигирка), наличием зон интенсивной эмиссии метана в восточной части шельфа.

Автором работы в качестве индикаторов терригенного влияния в шельфовых водах АЗРФ предложено использовать концентрации РОУ и коэффициенты оптического поглощения при 254 нм. Наиболее выраженная корреляция обоих параметров с солёностью ($R^2 > 0.85$) зафиксирована в море Лаптевых, что говорит о поступлении стока реки Лена в шельфовые воды, менее тесные взаимосвязи ($R^2 > 0.7$) получены для моря Лаптевых, отражающие снижение стока реки Обь в период наблюдения. Наиболее слабые корреляционные взаимосвязи ($R^2 > 0.5$) получены для региона Восточно-Сибирского моря как следствие полного прекращения поступления стока речных вод и распространении тихоокеанских вод в акватории в позднеосенний период проведения экспедиции.

Во втором разделе автором приведены результаты изучения оптических свойств шельфовых вод АЗРФ, проведён параллельный факторный анализ, получена четырёхкомпонентная модель, описывающая распределение основных флуорофоров в составе

РОВ: гуминоподобных флуорофоров терригенного происхождения, гуминоподобных компонент морского происхождения и азотсодержащих флуорофоров автохтонного генезиса. Показано, что наибольший вклад в суммарную флуоресценцию образцов (до 70 %) вносит гуминоподобный флуорофор терригенного происхождения – ароматические соединения с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп, ассоциированные с фенольными структурами, насыщенными карбоксильными группами, характерными для гидролизуемых танинов. Дополнительное применение метода главных компонент к блоку данных о распределении вклада флуорофоров в составе РОВ морской воды позволило дифференцировать образцы по принадлежности отдельным морям с более 90 % объяснённой вариацией.

Третий раздел диссертационной работы посвящён исследованию молекулярного состава РОВ в шельфовых водах АЗРФ методами магнитного резонанса и элементного анализа. Для выделения РОВ автором использовался метод твердофазной экстракции на сорбентах Bond Elut PPL, обладающих селективностью в отношении гидрофобных компонентов. Для оценки структурного разнообразия РОВ использовали метод главных компонент на основе выбранных молекулярных дескрипторов, определённых методом МС-ИЦР ПФ (Н/С, О/С, DBE и др.). Результаты хемотипирования объединённой выборки образцов РОВ показали, что основную долю молекулярного состава для РОВ трех регионов исследования составляют хемотипы: гидролизуемые танины (43-58%), лигнины (22-30%), терпеноиды (от 5 - 10%) и углеводы (3 - 7 %). Для идентификации устойчивого молекулярного сигнала, характерного для РОВ шельфовых вод Арктики, в работе выделен молекулярный пул формул, встречающиеся во всех изученных образцах РОВ вне зависимости от региона отбора проб. Этот пул отражает стабильное «ядро» РОВ шельфа Арктики и может рассматриваться как молекулярный маркер шельфовых вод АЗРФ.

В четвертом разделе представлены результаты изучения эмиссии парникового газа на шельфе АЗРФ. Для поиска корреляционных взаимосвязей между интенсивностью эмиссии парниковых газов и молекулярным составом РОВ автором сформирована выборка образцов из придонного слоя как наиболее интенсивной зоны их выделения. В качестве дескрипторов молекулярного состава РОВ использовали плотности заселённости диаграммы ван Кревелена и интенсивность молекулярных формул. Получены значимые корреляционные взаимосвязи ($r > 0,7$) между конденсированными (Н/С < 1) и высокоокисленными (О/С > 0,5) соединениями полифенолов при использовании обоих

типов молекулярных дескрипторов для образцов РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского и эмиссией метана, что по мнению автора может указывать на биогенную причину эмиссии парникового газа.

Пятый раздел диссертации посвящен разработке методических подходов для выделения препаративных количеств РОВ из морской воды с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL. Автором наработаны граммовые количества образцов, которые будут использованы в дальнейшем для оценки изменений состава РОВ в водах Арктического шельфа. На сегодняшний день структурно-групповой состав выделенных образцов РОВ, полученный методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , показал, что в образцах восточной части арктического шельфа наибольший вклад вносят незамещенные алифатические структуры, которые составляли 30-37% от общего углерода в спектре. В РОВ Карского моря доля незамещенных алифатических соединений меньше и составляет 20-27%. РОВ Карского моря содержит до 25% ароматического углерода, в то время как в образцах моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря эта доля не превышает 20%.

В шестом разделе автор доказал правомочность использования в качестве дескрипторов образцов РОВ параметры SUVA_{254} и ASM_{280} , отражающих интенсивность спектра поглощения при 254 нм и флуоресценции при длине волны возбуждения 280 нм для описания автохтонного компонента РОВ.

В целом работа представляет собой завершенное оригинальное научное исследование, о большом личном вкладе в выполнение исследования свидетельствует **активная апробация работы** на профильных всероссийских и международных конференциях. По материалам выполненного исследования опубликовано 5 статей в международных журналах индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В ходе прочтения работы, вызвавшей большой интерес, возникли следующие **вопросы**:

1. В разделе «Методология и методы исследования» диссертации описывается обеспечение достоверности результатов измерений с помощью метрологических терминов: высокая воспроизводимость применяемых методик, правильность и прецизионность измерений. При этом в работе автором не приведены статистические оценки полученных результатов, информация об аттестованных стандартных образцах, которые необходимы, если речь идет о правильности и прослеживаемости результатов. Также

использование термина прослеживаемость в таких сочетаниях как «прослеживаемость пробоподготовки», «прослеживаемость обработки экспериментальных данных» не является метрологически грамотным.

С другой стороны, следует отметить, что данная работа не относится к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и не требует строгого метрологического обеспечения, а методики не обязательно должны быть аттестованы. В этом случае автору следовало бы ввести в диссертацию примечание о контексте использования данных метрологических терминов в представленной работе.

2. В обзоре литературы и в разделе 3.2 автором приводятся и обсуждаются параметры $SUVA_{254}$ и ASM_{350} , отражающие соответственно интенсивность спектра поглощения при 254 нм и флуоресценции при длине волны возбуждения 350 нм РОВ морской воды. Параметры используются автором для оценивания динамики изменения интегральных свойств РОВ на шельфе АЗРФ. Но при этом в научную новизну и в раздел 3.6 при установлении корреляционно-регрессионной взаимосвязи спектральных характеристик и состава РОВ автором вынесены параметрами $SUVA_{254}$ и ASM_{280} вместо ASM_{350} . Возникает вопрос – почему параметр ASM_{350} не взят автором в предложенную прогностическую модель? Есть ли принципиальная разница между параметрами ASM_{280} и ASM_{350} , если они оба относятся к коротковолновой ("синей") области эмиссии (300–400 нм)?

3. Автором предложены инструменты молекулярного мониторинга в условиях глобального потепления климата, основанные на разнице молекулярного состава аллохтонного (захороненного мерзлотного и терригенного ОБ) и автохтонного морского ОБ. В литературном обзоре автором отмечается, что фракции выносимого захороненного ОБ, имеющие в своем составе насыщенные алифатические структуры, N-органические соединения, алициклические карбоксилированные компоненты, являются наиболее лабильными фракциями РОВ, полностью утрачивающими структурную целостность в начальной стадии микробной трансформации РОВ в речно-прибрежной экосистемах (обзор литературы, п. 1.2 диссертации). Также в работе указывается, что мерзлотный ОУ является более реакционноспособной и биодоступной формой по сравнению с современным ОУ. В литературном обзоре автором говорится и об интенсивной переработке терригенного РОВ до поступления в морскую среду.

Возникает вопрос: насколько стабильной остается разница в молекулярном составе этих видов ОБ при преодолении пути древнего ОУ из мерзлоты в поверхностный

речной сток и далее в воды морского шельфа? Оценивалась ли в работе скорость деградации высвобождаемого древнего ОВ при атмосферных условиях в изучаемых объектах? Вопрос важен, т.к. речь идет о выборе маркеров для прогностических моделей.

4. В п. 3.1.1 автор пишет, что в стоках рек Обь и Лена отмечается высокий вклад ароматического хромофорного РОВ, поступающего в шельфовую зону. При этом воды реки Индигирки обеднены хромофорными соединениями в условиях позднесеннего сезона, и в этот сезон соответственно усиливается влияние тихоокеанских вод на состав ОВ в Восточно-Сибирском море. Т.е. можно говорить о значительном влиянии сезонности на состав РОВ речных систем. Учитывался ли автором фактор сезонности при выборе маркеров для построения прогностической модели?

5. В разделе 3.3.1 при определении молекулярного состава образцов РОВ инструментальными методами автором установлены слабые корреляционные взаимосвязи между спектральными свойствами морской воды и молекулярными характеристиками образцов РОВ: значения коэффициентов корреляции Пирсона составляют от 0,02 до 0,29 (таблица 3.8). Низкие значения корреляций автор объясняет потерей части гидрофильных молекулярных структур в составе РОВ при их выделении, что связано с селективностью сорбента ТФЭ (стр. 122 диссертации). Как может повлиять потеря части гидрофильных молекулярных структур РОВ при пробоподготовке на выводы работы? Можно ли эти потери считать стабильными и отнести к систематической составляющей, не влияющей на основные результаты работы?

Вместе с тем, указанные замечания и возникшие вопросы **не умаляют значимости** и, безусловно, не снижают *положительной оценки* диссертационного исследования А.Н. Хрептуговой.

Диссертация Хрептуговой Анны Николаевны является законченной научно-квалификационной работой. Задачи, связанные с изучением молекулярного состава и оптических свойств РОВ морей Арктического шельфа для установления взаимосвязи с процессами деградации мерзлоты и эмиссии метана, разработка подходов для организации молекулярного мониторинга в условиях глобального потепления климата решены в ходе проводимого исследования и, несомненно, имеют важное значение для развития экологии.

Диссертация «Молекулярный состав растворенного органического вещества как экологический маркер для мониторинга воздействия потепления климата на моря российской Арктики» Хрептуговой Анны Николаевны отвечает требованиям, установлен-

ным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.5.15. Экология (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Хрептугова Анна Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

начальник центральной химико-бактериологической лаборатории Центра аналитического контроля качества воды Государственного унитарного предприятия Республики Башкортостан «Уфаводоканал» (ГУП РБ «Уфаводоканал»)

подпись

Вождаева Маргарита Юрьевна

МП

10 апреля 2026 года

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7(347)284-68-30, рабочий e-mail: vozhdaevamu@uwc.ufanet.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация:
03.02.08 – Экология (в химии), 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы: 450098, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Российская, 157/2; Государственное унитарное предприятие Республики Башкортостан "Уфаводоканал" (ГУП РБ "Уфаводоканал"), Центр аналитического контроля качества воды
+7(347)284-68-30, e-mail: vozhdaevamu@uwc.ufanet.ru

Подпись сотрудника ГУП РБ "Уфаводоканал" Вождаевой М.Ю. удостоверяю:

Подпись, печать Федотова Л.И. специалист 1 категории (по кадрам)