

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Хрептугова Анна Николаевна

**Молекулярный состав растворенного органического вещества как
экологический маркер для мониторинга воздействия потепления
климата на моря российской Арктики**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Перминова Ирина Васильевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Родин Игорь Александрович**
доктор химических наук,
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, профессор

Костюкевич Юрий Иродионович
доктор химических наук,
Сколковский институт науки и технологий, Центр молекулярной и клеточной биологии, доцент

Вождаева Маргарита Юрьевна
доктор химических наук,
Уфаводоканал, Центр аналитического контроля качества воды, центральная химико-бактериологическая лаборатория, начальник лаборатории

Защита состоится «24» апреля 2026 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (e-mail совета)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3810>

Автореферат разослан «___» марта 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Арктический регион является одним из наиболее уязвимых к глобальному потеплению климата, нагреваясь в четыре раза быстрее по сравнению с остальными регионами Земли. В результате происходит интенсивная деградация вечной мерзлоты, что имеет особое значение для Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ), где в составе вечной мерзлоты захоронены огромные запасы органического углерода (ОУ) - 1300 млрд. тонн. Деградация вечной мерзлоты приводит к высвобождению древнего ОУ в виде растворенного органического вещества (РОВ), поступающего с поверхностным стоком в реки и дальше – в Северный Ледовитый океан. Молекулярный состав захороненного и современного ОУ существенно различается, что связано с трансформацией современного ОУ в результате процесса гумификации, сопровождающегося нарастанием вклада окисленных ароматических структур. В то же время для захороненного ОУ характерно преобладание насыщенных алифатических структур. Увеличение вклада захороненного ОУ будет приводить к изменению молекулярного состава РОВ, в первую очередь — в морях арктического шельфа, которые подвергаются максимальному воздействию речного стока РОВ, ассоциированного с деградацией наземной мерзлоты. Наряду с деградацией мерзлоты, в морях Лаптевых и Восточно-Сибирском наблюдается усиление эмиссии метана, связанного с деградацией подводной мерзлоты. Причины этого явления не установлены: их связывают как с возрастанием интенсивности биогенного метаногенеза при увеличении поступления более биодоступных форм мерзлотного ОУ, так и с абиогенным высвобождением метана из разрушающихся газовых гидратов.

Отсутствие детальной молекулярной информации о составе РОВ и методов её интеграции в глобальные климатические модели остаётся одним из ключевых ограничений прогноза климатических изменений. Особую актуальность такие исследования приобретают для АЗРФ, где вклад речного стока, таяния мерзлоты и морских процессов формирует уникальные по происхождению и структуре пулы РОВ. При этом самый значительный градиент молекулярного состава можно ожидать в зонах впадения Великих Сибирских рек с разным вкладом мерзлотного стока: «река Обь – Карское море» — минимальный, «река Лена – море Лаптевых» — сильный, «река Индигирка – Восточно-Сибирское море» — экстремальный. Различие вкладов обусловлено площадью многолетнемерзлых пород в бассейнах рек. Установление закономерностей молекулярной трансформации ОУ в этих условиях не только расширит фундаментальные знания о механизмах его биогеохимического цикла, но и создаст предпосылки для включения молекулярных параметров в климатические и углеродные модели, что позволит повысить точность прогнозов и учесть региональные особенности.

Наиболее удобным средством мониторинга за молекулярными изменениями РОВ являются методы оптической спектроскопии, которые позволяют с высокой точностью в режиме реального времени, в том числе в условиях *in situ* и дистанционного зондирования, регистрировать поглощение и испускание света хромофорными группами РОВ. Тем самым изучение взаимосвязи между молекулярной спецификой РОВ и его спектральными характеристиками является весьма перспективной областью исследований для создания инструментов молекулярного мониторинга РОВ. В мировой литературе опубликован обширный блок данных по изучению закономерностей формирования молекулярного пула морского и речного РОВ методами масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС-ИЦР ПФ), а также по спектральным параметрам РОВ. В то же время практически отсутствуют данные по молекулярному составу РОВ морей Восточно-Сибирского шельфа, что связано с его труднодоступностью. Принимая во внимание, что в данной зоне Арктики происходят наиболее критические изменения глобального климата, то получение информации о молекулярном составе РОВ арктического шельфа, его пространственной и временной изменчивости во взаимосвязи с экосистемными процессами представляет собой весьма актуальную задачу современной экологической химии.

Цель работы — изучить молекулярный состав РОВ и спектральные свойства образцов морской воды Арктического шельфа для установления взаимосвязи с нарастанием процессов деградации мерзлоты и эмиссии метана и предложить инструменты молекулярного мониторинга в условиях глобального потепления климата.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Сформировать представительные выборки образцов морской воды и выделенного РОВ из морей Арктического шельфа с различной интенсивностью деградации мерзлоты и эмиссии метана;
2. Получить представительный блок спектральных данных для РОВ вод трех морей Арктического шельфа с различной интенсивностью деградации мерзлоты и эмиссии метана;
3. Охарактеризовать молекулярный состав РОВ, выделенного из образцов вод трех морей Арктического шельфа, для установления взаимосвязи с интенсивностью деградации вечной мерзлоты;
4. Охарактеризовать молекулярный состав РОВ в придонных слоях регионов, приуроченных к сипам метана, для выявления молекулярных маркеров, связанных с эмиссией метана;
5. Разработать инструменты мониторинга процессов деградации мерзлоты и эмиссии метана на молекулярном уровне путем установления взаимосвязи между спектральными характеристиками образцов морской воды арктического шельфа и молекулярным составом РОВ.

Объект и предмет исследования.

Объект исследования — РОВ вод морей Арктического шельфа. Предметом исследования является изучение молекулярного состава РОВ морей арктического шельфа для установления взаимосвязи с нарастанием процессов деградации многолетней мерзлоты и эмиссии метана и поиск инструментов для их мониторинга с помощью регистрации параметров поглощения и флуоресценции вод арктического шельфа.

Научная новизна исследования

показано, что метод МС-ИЦР ПФ может быть использован для молекулярного картирования водных масс шельфа АЗРФ, позволяя выявлять биодоступные азотсодержащие компоненты вечной мерзлоты, которые поступают со стоком великих сибирских рек, на фоне консервативного органического углерода морских вод.

показано наличие уникального молекулярного пула РОВ шельфа АЗРФ, в составе которого преобладают консервативные молекулярные структуры - алициклические соединения, высоко замещенные карбоксильными группами.

установлена прямая корреляционная взаимосвязь между эмиссией метана и вкладом полифенольных соединений в молекулярный состав придонного РОВ для регионов интенсивного выделения метана – моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.

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.

разработана и валидирована прогностическая модель, связывающая молекулярный состав образцов РОВ с характеристиками светопоглощения и флуоресценции образцов морской воды: вклад конденсированных таннинов служит предиктором удельного светопоглощения при длине волны 254 нм ($SUVA_{254}$), а вклад насыщенных углеводных и азотсодержащих структур — параметра асимметрии флуоресценции (ASM_{280}). Показана принципиальная возможность использования мониторинга параметров светопоглощения и флуоресценции морской воды для косвенной оценки молекулярного состава РОВ.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в том, что выполнено комплексное исследование молекулярного состава РОВ и характеристик светопоглощения и флуоресценции шельфовых вод Арктики с использованием методов МС-ИЦР ПФ, спектроскопии ЯМР, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, показана прямая связь между оптическими дескрипторами и молекулярными характеристиками РОВ, позволяющая различать аллохтонные и автохтонные компоненты РОВ и оценивать вклад ароматического терригенного вещества. Выполнено молекулярное картирование РОВ вод шельфа с выделением обогащенных азотом биодоступных

компонентов вечной мерзлоты и выявлены пространственные градиенты, отражающие влияние крупных сибирских рек, что формирует концептуальную основу для понимания биогеохимических процессов и моделирования потоков органического углерода в Арктике в условиях климатических изменений.

Разработан метод выделения РОВ в граммовых количествах с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, который успешно применен на научно-исследовательском судне, показана сопоставимость молекулярных характеристик полученных образцов РОВ с данными описанного в литературе протокола для упакованных картриджей BondElut. Получены репрезентативные образцы РОВ для Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, отражающие специфику выноса терригенного и мерзлотного ОБ в шельфовые воды Арктики, что открывает возможность их использования в качестве образцов сравнения для оценки изменений выноса РОВ и изучения его трансформации в системе «река–море» в последующих экспедициях.

Разработаны прогностические модели «молекулярный состав РОВ – характеристики поглощения и флуоресценции морской воды» (SUVA₂₅₄, ASM₂₈₀), позволяющие использовать спектральные данные для оперативного мониторинга состава 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 систем» для студентов 6-го курс химического факультета МГУ по направлению подготовки 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия.

Методология и методы исследования

Пробоотбор морской воды проводили с борта НИС «Академик Мстислав Келдыш» с использованием системы Rosette с батометрами Нискина. Гидрофизические параметры водной толщи регистрировали с помощью STD-зондов, измеряющих температуру, солёность и другие характеристики (интенсивность флуоресценции, мутность, содержание растворённого кислорода, рН и др.) Для выделения образцов РОВ применяли метод твердофазной экстракции с использованием гидрофобных макроситовых сорбентов. Молекулярный состав РОВ исследовали с применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов анализа, включая МС-ИЦР ПФ и спектроскопию ЯМР на ядрах ¹³C и ¹H. Характеристики светопоглощения и флуоресценции морской воды и образцов РОВ изучали методами спектрофотометрии и флуоресценции, соответственно. Достоверность полученных результатов обеспечена высокой воспроизводимостью применяемых методик, правильностью и прецизионностью измерений, а

также полной прослеживаемостью всех этапов пробоподготовки, измерений и обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Распределение хромофорного РОВ более тесно связано с соленостью и точнее отражает влияние стока сибирских рек на молекулярный состав РОВ морей Восточно-Сибирского шельфа Арктики по сравнению с общим содержанием органического углерода
2. Спектры флуоресценции РОВ вод Арктического шельфа характеризуются пространственным трендом в виде нарастания интенсивности коротковолновой области от Карского моря к Восточно-Сибирскому как свидетельством увеличения вклада азотсодержащих и алициклических карбоксилированных компонентов вечной мерзлоты и аллохтонного морского РОВ в морях Восточной Арктики.
3. Молекулярное картирование водных масс по составу выделенного РОВ методом МС-ИЦР ПФ позволяет идентифицировать биодоступные лабильные компоненты вечной мерзлоты, поступающие со стоком великих сибирских рек, на фоне консервативного углерода морских вод.
4. Молекулярный состав РОВ придонных слоев в регионах с повышенной эмиссией метана характеризуется более высоким вкладом полифенольных соединений.
5. Прогностическая модель «молекулярный состав РОВ – асимметрия спектра флуоресценции РОВ морской воды» и представительные образцы РОВ, выделенные в препаративных количествах из Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, позволяют осуществлять мониторинг воздействия климата на указанные моря российской Арктики.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты, полученные автором самостоятельно или при его непосредственном участии в период с 2019 по 2026 годы. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, производил непосредственный отбор проб и их анализ на научном оборудовании, разрабатывал и модифицировал методики анализа, участвовал в обработке и интерпретации полученных результатов исследования. В работе [1] автор экспериментально показал принципиальную возможность замены упакованного сорбента Bond Elut PPL насыпным сорбентом Bondesil PPL для экстракции фульвокислот из природных вод путем установления молекулярного подобия полученных экстрактов. В работе [2] определены ключевые физико-химические характеристики насыпного сорбента Bondesil PPL, обеспечивающие возможность масштабирования процессов выделения РОВ из природных вод. В работе [3] охарактеризованы молекулярные и спектральные свойства РОВ вечной мерзлоты и показано их принципиальное отличие от РОВ морских вод. В работе [4] разработан метод выделения РОВ в граммовых количествах с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, который был успешно применен на научно-исследовательском судне. Получены репрезентативные образцы РОВ для Карского моря,

моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, отражающие специфику выноса терригенного и мерзлотного ОВ в шельфовые воды Арктики, что открывает возможность их использования в качестве образцов сравнения для оценки изменений выноса РОВ и изучения его трансформации в системе «река–море» в последующих экспедициях. В работе [5] разработана и валидирована прогностическая модель, связывающая молекулярный состав образцов РОВ со спектральными характеристиками образцов РОВ морской воды. Показана принципиальная возможность использования мониторинга параметров светопоглощения и флуоресценции морской воды для косвенной оценки молекулярного состава РОВ. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Хрептуговой А.Н. является основополагающим.

Апробация диссертационной работы

Результаты диссертационной работы представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих конференциях: Шестая, Девятая и Десятая международные конференции отделения СНГ международного гуминового общества (IHSS) НИТ-2021 (25-29 сентября 2021), НИТ-2024 (25-28 октября 2024, Москва, Россия), НИТ-2025 (25-27 сентября 2025, Сыктывкар, Россия); Международная конференции «21st International Humic Substances Society Conference» (6-11 августа 2023, Сантьяго, Чили) и «22nd Meeting of the International Humic Substances Society» (25-30 августа 2024, Римини, Италия). Результаты исследования представлены в формате лекционного доклада на Международной школе по экологии “International School on Ecology: Waste Management” 13-23 ноября 2023 и 26 – 4 сентября 2024 гг.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122040600057-3.

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 239 страницах машинописного текста и включает 105 рисунков, 21 таблицу, 12 приложений (15 таблиц) и список цитируемой литературы, состоящий из 218 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** приведен обзор литературы по теме исследования. Представлена современная информация о запасах ОВ вечной мерзлоты. Отмечено, что глобальное потепление вызывает прогревание АЗРФ, эмиссию парниковых газов и мобилизацию ОУ из вечной мерзлоты. Подчёркнута экстремальная молекулярная гетерогенность РОВ и устойчивость к биологическому разложению. Приведена важность поиска маркерных соединений на основе обработки данных о молекулярном и структурно-групповом составе РОВ, позволяющих получить целостное представление о состоянии и процессах деградации вечной мерзлоты. Подчеркнуто ключевое значение методов МС-ИЦР ПФ и спектроскопии ЯМР для изучения природных объектов и поиска молекулярных маркеров. Обозначены перспективы использования флуоресцентной и УФ-видимой спектроскопии для идентификации источников и путей трансформации РОВ в морских водах. Отмечена перспективность использования простого корреляционного анализа для интеграции молекулярных параметров в систему мониторинга и оценки воздействия климатических изменений на арктические экосистемы.

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

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

В *первом разделе* обоснован выбор районов исследований в АЗРФ с учётом климатически значимых процессов — деградации вечной мерзлоты, выносом захороненного ОУ и эмиссией метана. Отбор проб морской воды и РОВ осуществлялись на борту НИС «Академик Мстислав Келдыш» в ходе экспедиции АМК-82 2020 г., проведённой в рамках международного проекта ISSS-2020. Основными районами отбора проб на шельфе АЗРФ выбраны Карское (KS), Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирское моря (ESS) (рисунок 1).

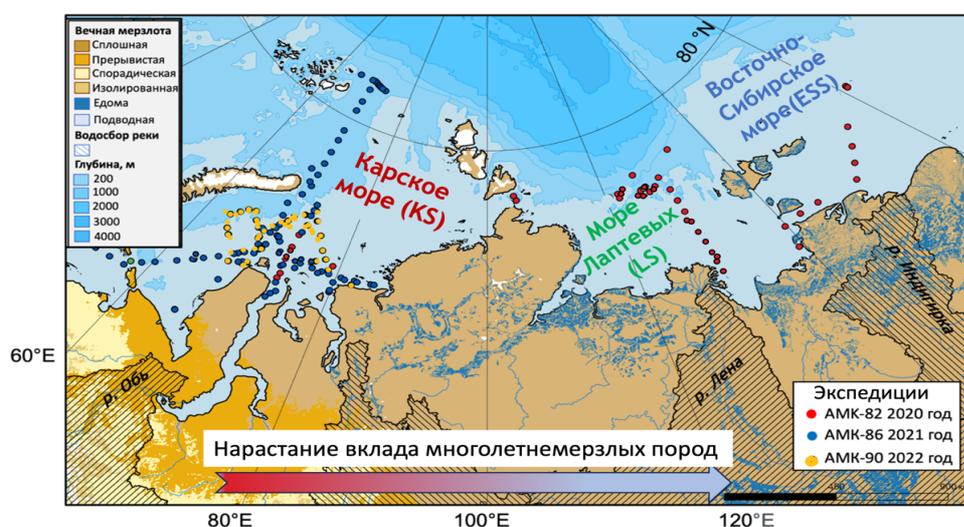


Рисунок 1. Маршрут экспедиции АМК-82, АМК-86 и АМК-90 с нанесенными станциями отбора проб.

В рамках двух последующих экспедиций (АМК-86, 2021 г., и АМК-90, 2022 г.), проведен отбор проб морской воды для анализа многолетних трендов распределения хромофорного РОВ в шельфовой зоне. Однако установление трендов удалось только для региона Карского моря, поскольку поздние сроки работ ограничили географию выборки. Итоговая выборка образцов морской воды охватывает три года наблюдений за шельфом АЗРФ (2020-2022) и использована для получения данных о содержании растворенного органического углерода (РОУ) и спектральных характеристик образцов морской воды (Таблица 1).

Таблица 1. Регионы исследования и количество отобранных проб морской воды.

Тип образца	Регион			Всего, шт
	KS	LS	ESS	
АМК-82,2020	39	177	54	270
АМК-86, 2021	50	-	-	50
АМК-90, 2022	66	-	-	66
Всего, шт	155	177	54	386

В качестве индикаторов терригенного влияния в шельфовых водах АЗРФ использовались концентрация РОУ и коэффициент оптического светопоглощения при 254 нм (a_{254}), сопоставленные с гидрологическими параметрами (рисунок 2). Наиболее выраженная отрицательная корреляционная взаимосвязь 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 Карского моря, отражающие снижение стока реки Обь в период наблюдения. Слабые 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.

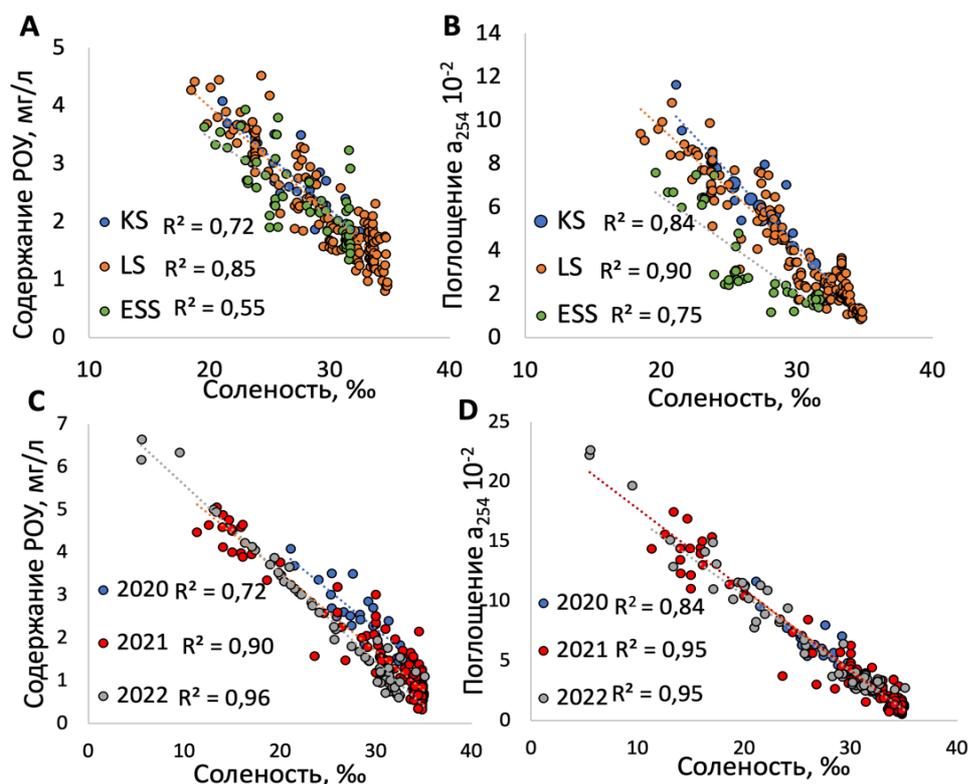


Рисунок 2. Пространственная зависимость А) содержания РОУ (мг/л) и В) оптического светопоглощения a_{254} от солености в водах шельфа АЗРФ в 2020 г, где KS – Карское море (синий маркер), LS – море Лаптевых (оранжевый), ESS – Восточно-Сибирское море (зеленый). Многолетние зависимости С) содержания РОУ (мг/л) и D) a_{254} от солености для Карского моря 2020 (синий), 2021 (красный) и 2022 г (серый).

Анализ многолетних трендов (рисунок 2, С и D) выявил стабильную зависимость между распределением хромофорного РОВ и общим содержанием РОУ от солености. В 2020 году эта зависимость была менее выраженной ($R^2 = 0.72$), чем в 2021 и 2022 гг. ($R^2 = 0.91$ и 0.96). Для зависимости a_{254} от солености также наблюдается усиление связи: R^2 варьировался от 0.84 в 2020 году до 0.95 в 2021 и 2022 годах. Таким образом, хромофорное РОВ и общее содержание РОУ демонстрируют повышенную чувствительность к изменениям параметров среды за три года наблюдений и могут служить маркером влияния поступления речных вод в шельфовую зону АЗРФ.

Во *втором разделе* представлены результаты изучения спектральных свойств образцов шельфовых вод АЗРФ: зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции, рассчитаны ключевые оптические дескрипторы. На основе зарегистрированных матриц возбуждения–эмиссии флуоресценции проведён параллельный факторный анализ (ПАРАФАК), получена четырёхкомпонентная модель, описывающая распределение основных флуорофоров в составе РОВ (рисунок 3).

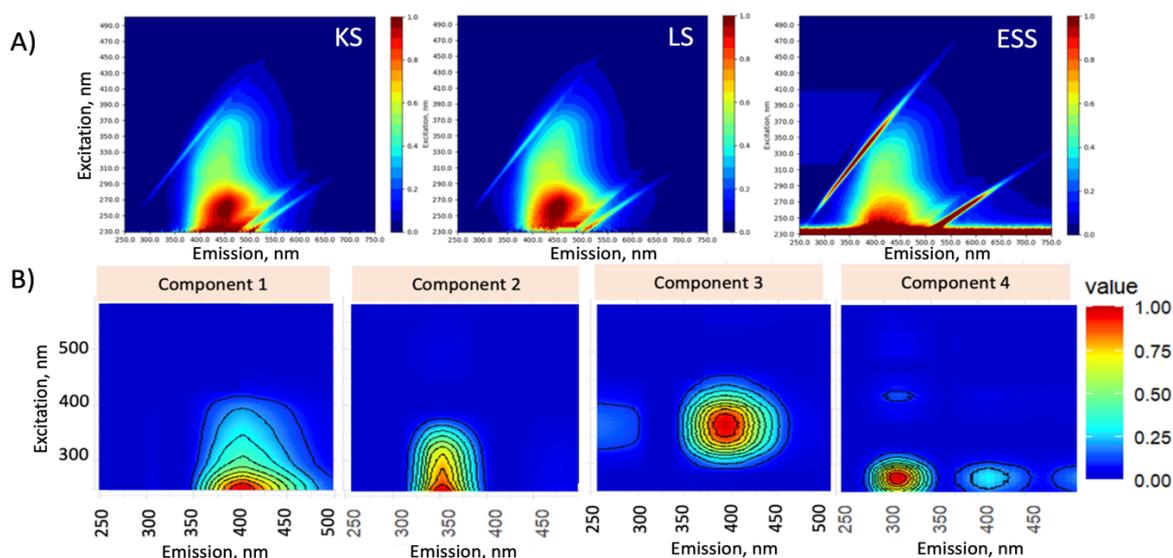


Рисунок 3. А) Типичные матрицы флуоресценции для РОВ морских вод трех регионов исследования, В) матрицы возбуждения–эмиссии для флуорофоров в составе образцов РОВ морской воды, полученные методом ПАРАФАК.

В таблице 2 приведены характеристики компонент флуоресценции, включая предполагаемые источники происхождения и молекулярную природу флуорофоров. По спектральным признакам выделены четыре компонента: С1 и С3 — гуминоподобные флуорофоры терригенного происхождения, С2 — гуминоподобный компонент морского происхождения, и С4 — азотсодержащий флуорофор автохтонного генезиса.

Таблица 2. Характеристические волны возбуждения и эмиссии для флуорофоров, полученных методом параллельного факторного анализа, и предполагаемые молекулярные структуры в составе морской воды шельфа АЗРФ, ответственные за флуоресценцию.

Флуорофорный компонент	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$, нм	Номенклатура Coble, 1996	Источник происхождения и характеристика молекулярных структур	Предполагаемые структуры флуорофоров
С1	260/464	А (260/380–460)	Терригенное происхождение, ароматические соединения с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.	
С2	260/390	М (290-310/370-410)	Морское органическое вещество: алициклические карбоксил-замещенные структуры	
С3	340/430	С (350/420–480)	Терригенное органическое вещество, поликонденсированные ароматические соединения	
С4	280/340	Т (275/340)	Азотсодержащие молекулярные структуры автохтонного происхождения	

Наибольший вклад в суммарную флуоресценцию образцов (65–70%) вносит компонент С1, ассоциированный со структурами гидролизуемых таннинов. Компонент С2, отражающий вклад морского консервативного ОВ, богатого алициклическими карбоксилированными структурами, составляет 22–27% от суммарной интенсивности. Компонент С3, характерный для высокоароматических гуминовых соединений растительного происхождения, и пептидоподобный компонент С4, содержащий аминокислоты и пептиды, вносят переменный вклад до 15%. Последний показывает спектральные особенности, характерные для триптофана, тирозина и фенилаланина.

Применение метода главных компонент (МГК) к блоку данных о распределении вклада флуорофоров в составе РОВ морской воды позволило дифференцировать образцы (>90% объяснённой вариации) (рисунок 4). Для образцов воды из Карского моря показано преобладание компонента С1, связанного с гуминоподобным терригенным ОВ. В Восточно-Сибирском море, напротив, преобладают компоненты С2 (морское ОВ) и С4 (пептидоподобный сигнал), что может указывать на повышение вклада флуоресценции консервативных алициклических карбоксилзамещенных структур в составе морских вод при движении с запада на восток.

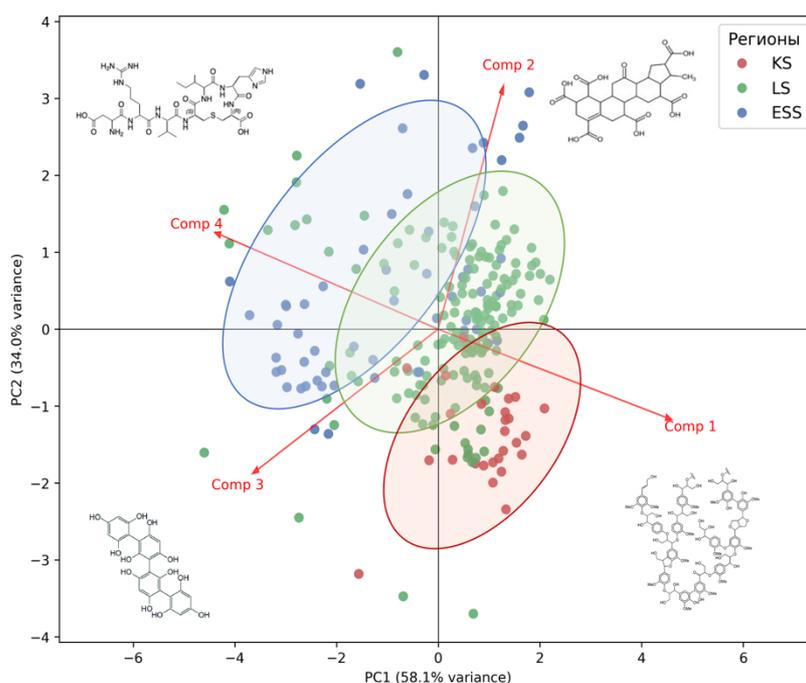


Рисунок 4. Результаты анализа методом МГК по вкладу компонентов флуоресценции в общую матрицу возбуждения-эмиссии образцов морской воды шельфа АЗРФ.

Третий раздел посвящён исследованию молекулярного состава РОВ в шельфовых водах АЗРФ. Прямой анализ морского РОВ затруднён из-за его низкой концентрации и высокой минерализации морских вод, поэтому применяется метод твердофазной экстракции (ТФЭ) на сорбентах Bond Elut PPL, обладающих селективностью в отношении гидрофобных компонентов. Молекулярный состав 141 образца РОВ охарактеризован методом МС-ИЦР ПФ. Выборки образцов представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Характеристика экстрактов образцов РОВ для изучения молекулярных характеристик.

Количество РОВ	Регион исследования			Всего, шт
	KS	LS	ESS	
1г	4	4	2	10
20-50 мг	1	15	6	22
1-10 мг	19	68	22	109
Всего	24	87	30	141

Масс-спектры для обработки данных о молекулярном составе РОВ зарегистрированы на масс-спектрометре сверхвысокого разрешения (21 Т, Университет штата Флорида, США) профессором Робертом Спенсером, обработка данных и интерпретация результатов выполнены диссертантом. Типичные масс-спектры и соответствующие диаграммы ван Кревелена приведены на рисунке 5.

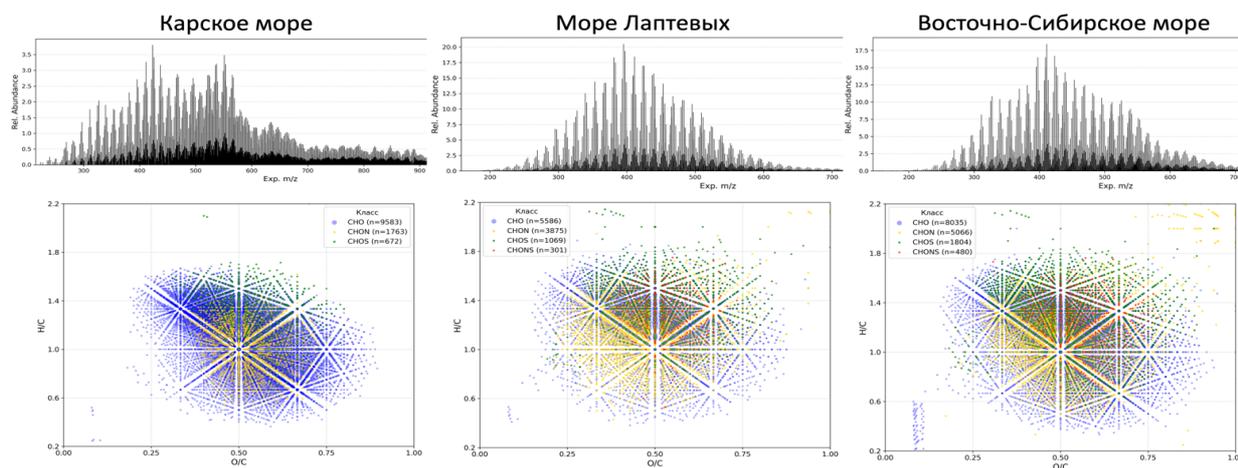


Рисунок 5. Типичные масс-спектры и диаграммы ван Кревелена для препаратов РОВ для трех регионов исследования.

Для оценки структурного разнообразия РОВ использован МГК на основе молекулярных дескрипторов (Н/С, О/С, DBE и др.). Пространственное распределение в координатах PC1–PC2 (PC1 = 53,08%) позволило выявить обособленный кластер образцов из южной части моря Лаптевых, находящихся под влиянием стока реки Лена (рисунок 6). Эти образцы характеризуются повышенным содержанием алифатических соединений (хемотипов терпеноидов, углеводов, пептидов) и более высоким отношением Н/С. Таким образом, для последующего анализа молекулярного состава РОВ введен дополнительный класс, отражающий влияние стока реки Лена.

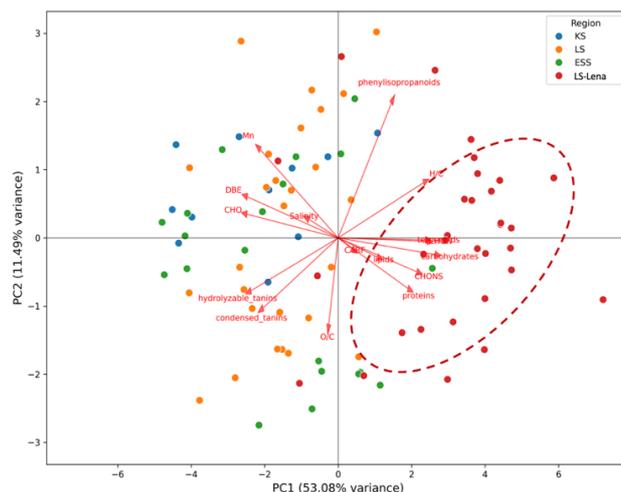


Рисунок 6. Результаты анализа методом МГК по характеристикам молекулярного состава образцов РОВ шельфа АЗРФ.

Результаты хемотипирования образцов РОВ (рисунок 7) показали, что основную долю молекулярного состава для трех регионов исследования составляют хемотипы: гидролизуемые танины (43–58%), лигнины (22–30%), терпеноиды (от 5–10%) и углеводы (3–7%). Образцы, отобранные в зоне действия стока реки Лена, характеризовались достоверно более высоким содержанием алифатических компонентов: лигнинов ($30,2 \pm 0,2\%$), терпеноидов ($10,2 \pm 1,5\%$) и углеводов ($7,3 \pm 1,0\%$), что может указывать на поступление и последующую трансформацию ОВ вечной мерзлоты.

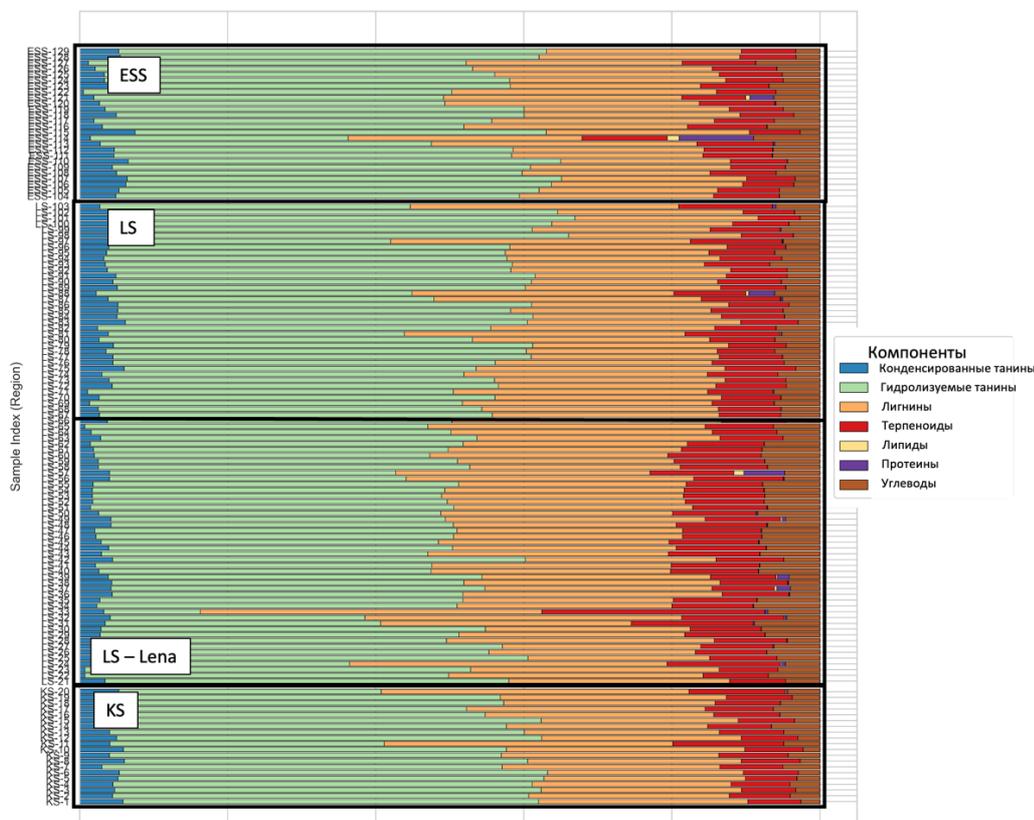


Рисунок 7. Хемотипирование образцов РОВ по регионам исследования, где KS – Карское море, LS – северная оконечность моря Лаптевых, LS-Lena – регион под влиянием стока реки Лена, ESS – Восточно-Сибирское море.

В таблице 4 приведены усреднённые значения молекулярных параметров по регионам исследования. Образцы РОВ Карского моря характеризовались вкладом молекул состава CHO — $73,8 \pm 6,2\%$, более высокими значениями среднечисленной молекулярной массы ($M_n = 629 \pm 48$ Да) и эквивалента двойных связей ($DBEn = 14,6 \pm 1,5$), что свидетельствует о преобладании ароматических и конденсированных структур. Для образцов РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского показан меньший вклад формул состава CHO — $65,5 \pm 5,7\%$ и $64,7 \pm 8,6\%$ и больший состава CHON — $25,3 \pm 4,8\%$ и $25,1 \pm 5,9\%$ и CHOS - $8,6 \pm 1,0\%$ и $9,3 \pm 2,5\%$, соответственно.

Таблица 4. Молекулярные характеристики образцов РОВ: Карского моря (KS), южной (LS-Lena) и северной (LS) оконечностей моря Лаптевых, Восточно-Сибирского моря (ESS)

Регион	CHO,%	CHON,%	CHOS,%	CHONS,%	Mn, Da	DBEn	(H/C)n	(O/C)n
KS (n=19)	73,8±6,2	19,4±4,8	6,8±1,5	0,1±0,01	629±48	14,6±1,5	1,09±0,05	0,51±0,01
LS (n=37)	65,5±5,7	25,3±4,8	8,6±1,0	0,6±0,06	606±41	13,9±1,0	1,09±0,05	0,51±0,01
ESS (n=22)	64,7±8,6	25,1±5,9	9,3±2,5	0,9±0,02	602±62	13,9±1,6	1,10±0,05	0,52±0,01
LS-Lena (n=31)	57,1±6,8	31,2±5,2	10,1±1,2	1,5±0,10	530±40	11,6±1,0	1,17±0,04	0,51±0,01

Образцы РОВ из регионов, находящихся под влиянием стока реки Лена, характеризовались сниженными значениями M_n (530 ± 40 Да) и $DBEn$ ($11,6 \pm 1,0$), меньшим вкладом CHO-формулы, $57,1 \pm 6,8\%$, и существенным преобладанием CHON- и CHOS-формулы $31,2 \pm 5,6\%$ и $10,1 \pm 1,2\%$, что может быть связано с поступлением деградирующих отложений вечной мерзлоты.

Для идентификации устойчивого молекулярного сигнала, характерного для РОВ АЗРФ, выделен пул молекулярных формул, встречающиеся во всех изученных образцах РОВ (рисунок 8 А). Этот пул отражает стабильное «ядро» РОВ шельфа Арктики и может рассматриваться как молекулярный маркер шельфовых вод АЗРФ. Он преимущественно представлен соединениями состава CHO (73%) с меньшим вкладом CHON (16%) и CHOS (11%). Показано, что более 65% молекулярных формул относятся к консервативным алициклическим карбоксилзамещенным структурам, что свидетельствует о накоплении стабильных компонентов в составе РОВ в морской среде.

Для оценки молекулярной специфики РОВ проведён анализ уникальных молекулярных формул, характерных для каждого из исследуемых регионов (рисунок 8 В-Е). Для зоны разгрузки реки Лена преобладающими были формулы CHON (55%), далее — CHO (28%), CHOS (11%) и CHONS (6.7%). Для Восточно-Сибирского моря показан равный вклад молекулярных формул состава CHO и CHON (по 33–34%), а также значительным присутствием CHOS (27%), отражающим смешанное морское и континентальное происхождение РОВ.

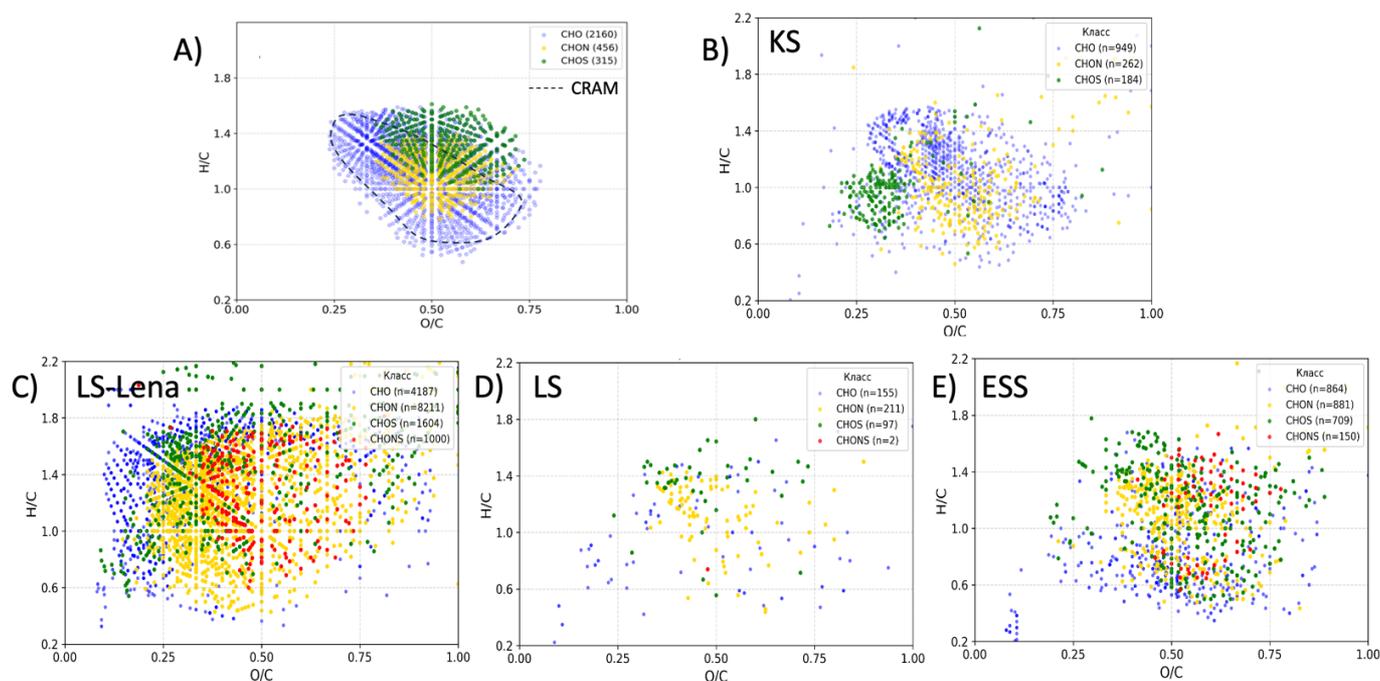


Рисунок 8. Диаграмма ван Кревелена с нанесенными (А) общими молекулярными формулами для образцов РОВ шельфа АЗРФ, и вкладом алициклических карбоксилзамещенных структур (CRAM), и уникальными молекулярными составами для В) Карское море, С) регион под влиянием стока реки Лена, D) море Лаптевых, Е) Восточно-Сибирское море.

Карское море характеризовалось преобладанием соединений класса CHO (68%), а также меньшим вкладом CHON (18,7%) и CHOS (13,1%) соединений. Для северной части моря Лаптевых выявлен минимальный пул уникальных формул ($n = 466$), с высокой молекулярной гетерогенностью, что свидетельствует о значительном сходстве состава РОВ с остальными регионами шельфа.

В четвертом разделе представлены результаты применения молекулярного подхода к изучению эмиссии метана на шельфе АЗРФ. Для поиска взаимосвязей между интенсивностью эмиссии метана и молекулярным составом РОВ в пределах каждого региона сформирована придонная выборка образцов. Данные по содержанию парниковых газов в пробах морских вод для данных 2020 г. предоставлены чл. корр. Семилетовым И.П. Высокие концентрации метана (>1000 нМ) зафиксированы в северных районах морей Лаптевых и Восточно-Сибирского, что связано с активизацией процессов деградации глубоководной мерзлоты. В качестве дескрипторов молекулярного состав РОВ использовали плотности заселённости диаграммы ван Кревелена и интенсивность молекулярных формул. Тесноту корреляционной взаимосвязи определяли путем вычисления коэффициента корреляции Спирмена (рисунок 9).

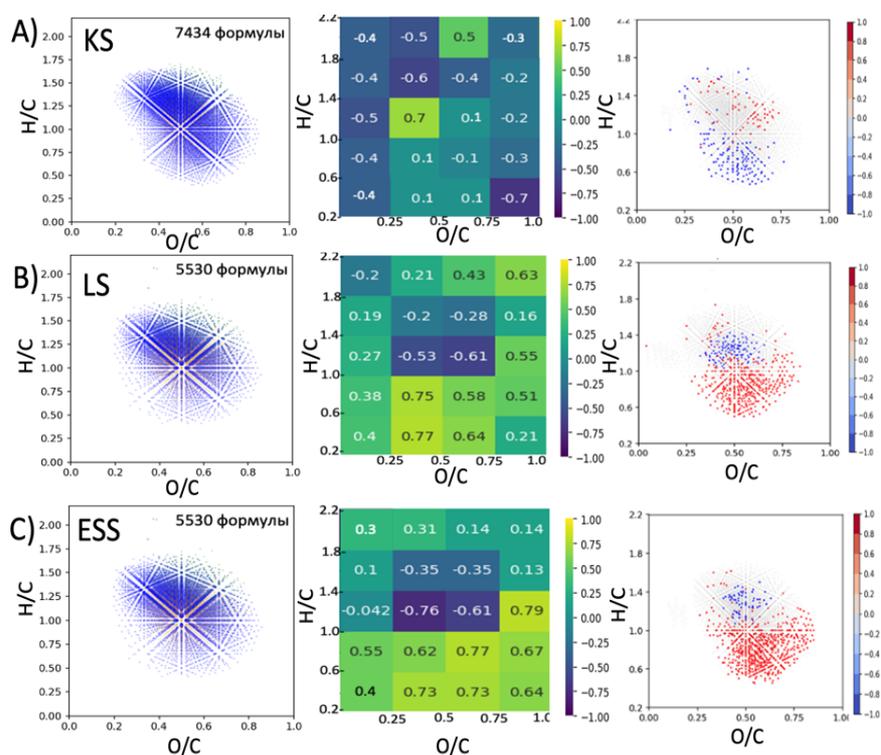


Рисунок 9. Распределение общих молекулярных формул и корреляционные зависимости между интенсивностью эмиссии метана, плотностью заселённости диаграммы ван Кревелена и интенсивностью молекулярных формул в составе РОВ для регионов: А) Карского моря (KS), В) моря Лаптевых (LS), С) Восточно-Сибирского моря (ESS).

Полученные тесные положительные корреляционные взаимосвязи ($r > 0,7$) между конденсированными ($H/C < 1$) и высокоокисленными ($O/C > 0,5$) соединениями полифенолов для РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского и эмиссией метана.

В пятом разделе разработаны методические подходы для выделения препаративных количеств РОВ с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL. Выделение граммовых количеств образца необходимо для фиксации современного состава РОВ в качестве молекулярного ориентира для оценки изменений его состава в водах АЗРФ в последующие десятилетия. Показана принципиальная возможность замены упакованного в картриджи сорбента Bond Elut PPL насыпным сорбентом Bondesil PPL для экстракции фульвокислот (ФК) из природных вод. Анализ молекулярного состава ФК продемонстрировал статистически значимое сходство экстрактов с двух сорбентов: снижение H/C , увеличение доли конденсированных танинов и лигнинов при снижении вклада гидролизуемых танинов и терпеноидов, что подтверждает близость молекулярных профилей выделенных экстрактов (рисунок 10).

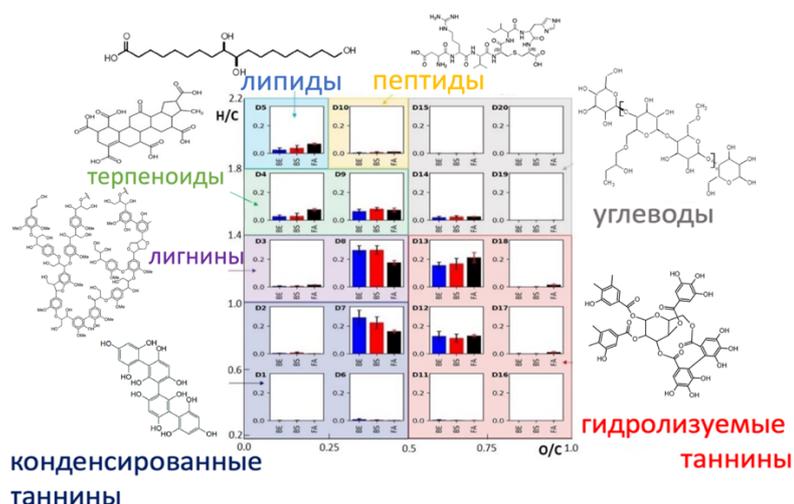


Рисунок 10. Диаграмма ван Кревелена и столбчатые графики, отражающие средние значения и стандартные отклонения плотности заселенности 20 ячеек (D1–D20) для трех исследованных образцов: набора экстрактов с сорбента Bond Elut PPL (BE) — синий, набора экстрактов Bondesil PPL (BS) — красный, и нефракционированного образца фульвокислот (FA) — черный.

Для препаративного получения граммовых количеств РОВ из больших объемов морской воды (500–700 л) использовали колонки с насыпным сорбентом Bondesil PPL (15 г для экстракции из 250 л). В результате экстракции получены образцы РОВ массой 2 г для Карского моря, 1,4 г для моря Лаптевых и 1 г для Восточно-Сибирского моря. Структурно-групповой состав препаративных образцов РОВ исследовали методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C (рисунок 11). В образцах восточной части шельфа АЗРФ наибольший вклад вносили незамещенные алифатические структуры (CH_n , $\delta < 50$ ppm, 30–37%), доля ароматических структур не превышала 20%. В РОВ Карского моря доля CH_n -структур составляла 20–27%, доля ароматического углерода - 25%.

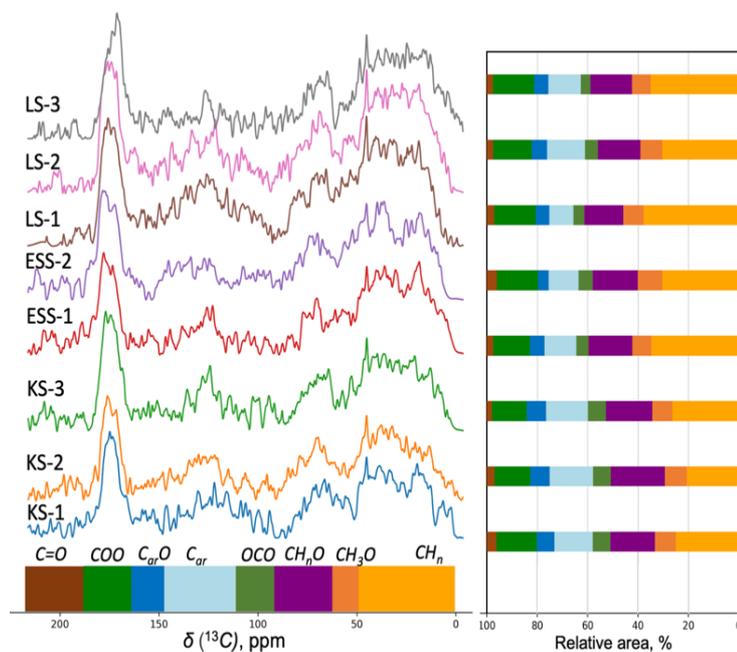


Рисунок 11. Распределение интегральных интенсивностей С с разным химическим окружением в образцах РОВ Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS) (по данным ЯМР ^{13}C).

Кластеризация по молекулярному составу объединенной выборки образцов РОВ, показала, что препаративные образцы встраиваются в соответствующие ветви дендрограммы, что позволяет рассматривать их в качестве представительных для трех исследованных регионов (рисунок 12).

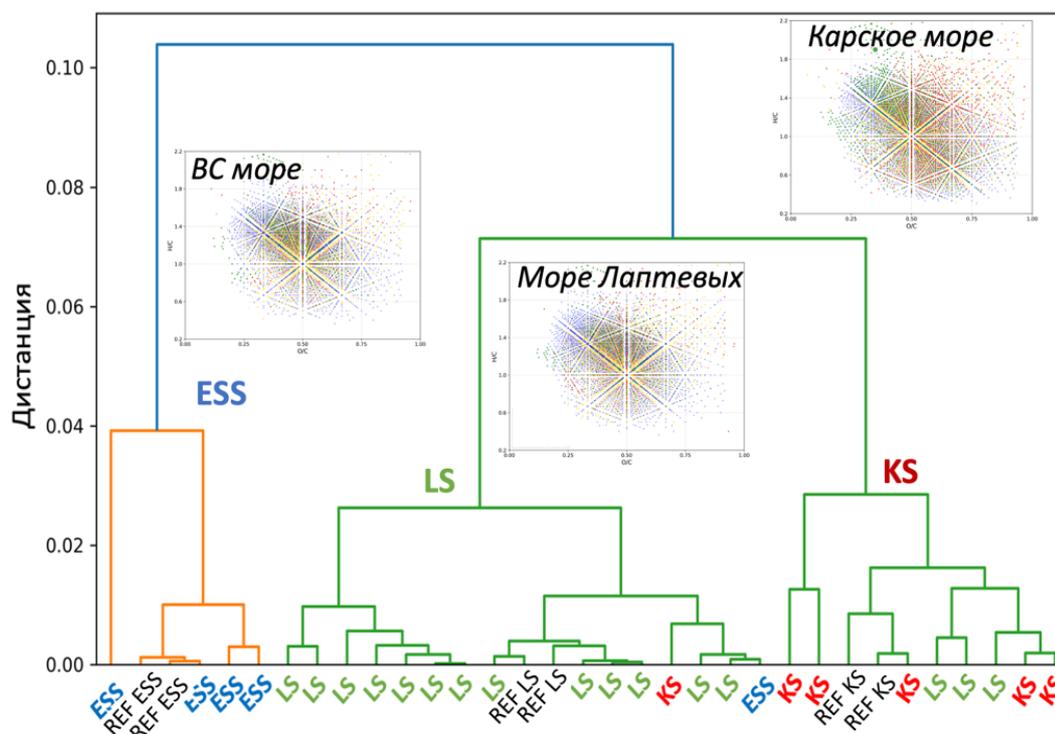


Рисунок 12. Иерархическая кластеризация по молекулярному составу образцов РОВ при использовании метода Варда и расчета Евклидова расстояния, где образцы REF выделены в препаративных количествах.

Образцы РОВ Восточно-Сибирского моря (Ref ESS) характеризуются более высоким содержанием алифатических структур. РОВ Карского моря (Ref KS) отражает насыщенность молекулярного состава окисленными ароматическими компонентами: гидролизуемыми таннинами. РОВ моря Лаптевых (Ref LS) занимает промежуточное положение, что указывает на вклад в молекулярный состав образцов менее трансформированных структур: лигнинов и терпеноидов. Таким образом, выделенные образцы могут быть использованы в качестве представительных препаратов для мониторинга выноса РОВ в системе «суша–шельф».

В шестом разделе установлены значимые корреляционные взаимосвязи между спектральными характеристиками РОВ морской воды и молекулярными дескрипторами образцов РОВ. Показано, что параметр $SUVA_{254}$ демонстрирует тесную прямую взаимосвязь с плотностью заселенности ячеек D6 и D7 ($r \geq 0.70$), принадлежащие хемотипам конденсированных и гидролизуемых таннинов (рисунок 13). Параметр ASM_{280} продемонстрировал тесную связь с алифатическими и умеренно окисленными структурами хемотипов пептидов и углеводов. Тесная корреляция выявлена с ячейками D10, D14 и D15 ($r \geq 0.54$), что подчёркивает их значимость для описания вклада автохтонного компонента РОВ.

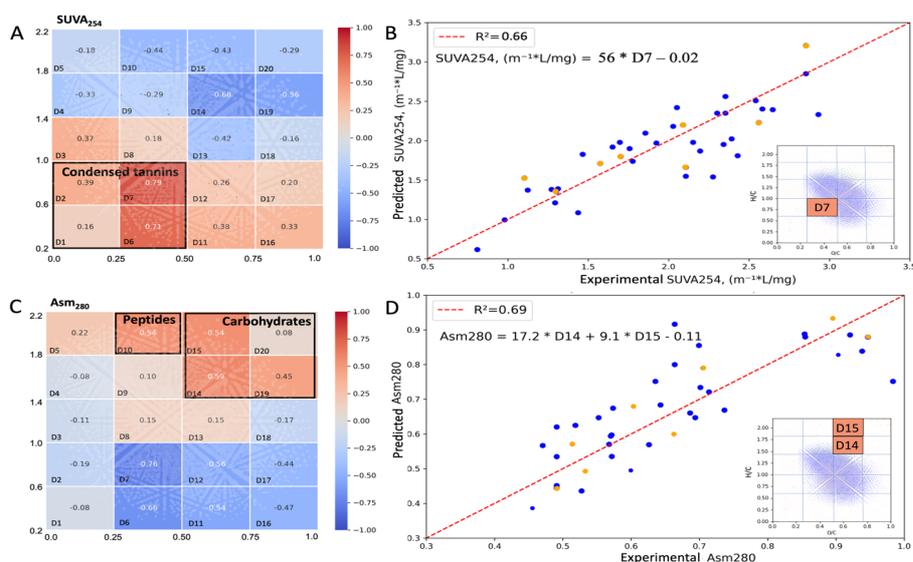


Рисунок 13. Корреляционно-регрессионные взаимосвязи между молекулярными дескрипторами образцов РОВ и спектральными параметрами $SUVA_{254}$ (A,B) и ASM_{280} (C,D). Синие точки соответствуют обучающей, жёлтые — тестовой выборке. Критическое значение коэффициента корреляции Пирсона составило $r = 0.308$ ($p = 0.05$ ($n = 41$)).

Для параметра $SUVA_{254}$ получена регрессионная модель при использовании плотности заселенности ячейки D7 диаграммы ван Кревелена, для ASM_{280} наилучшая модель включала два дескриптора — D14 и D15. Выявленная связь между спектральными характеристиками РОВ и его молекулярным составом легла в основу построения двумерной классификационной диаграммы (рисунок 14). Взаимосвязь между параметрами $SUVA_{254}$ и ASM_{280} показала их тесную обратную корреляцию ($r = 0.82$) и позволила разделить образцы по происхождению. Использование молекулярных дескрипторов D7 и суммы D14 и D15 также показало их тесную обратную корреляцию ($r = 0.72$). Полученные зависимости продемонстрировали разбиение образцов на три кластера, что подтверждает, использование спектральных параметров как индикаторов происхождения РОВ на шельфе АЗРФ.

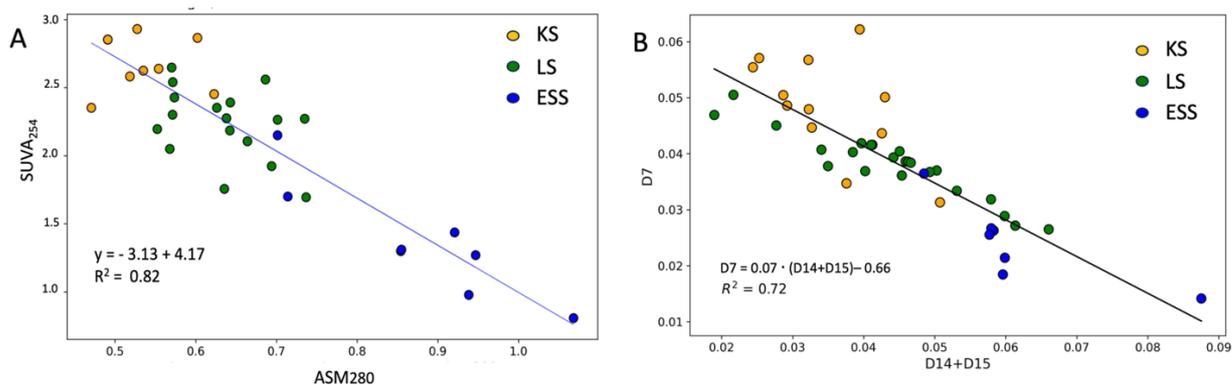


Рисунок 14. Корреляционная взаимосвязь параметров А) $SUVA_{254}$ и ASM_{280} , В) ячеек D7 и суммы D14 и D15 диаграммы ван Кревелена для проб морской воды трех различных регионов АЗРФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На примере трех морей арктического шельфа с разной интенсивностью процессов деградации многолетнемерзлых пород и эмиссии метана показана более тесная взаимосвязь параметра содержания хромофорного РОВ (a_{254}) с соленостью и динамикой речного стока по сравнению с общим содержанием органического углерода.
2. Установлено возрастание интенсивности коротковолновой флуоресценции вод арктического шельфа от Карского моря к Восточно-Сибирскому, связанное с возрастанием доли триптофаноподобной флуоресценции азотсодержащих компонентов и падением доли гуминоподобной флуоресценции ароматических окисленных компонентов.
3. Впервые идентифицированы молекулярные сигнатуры продуктов деградации вечной мерзлоты в виде комплексного нарастания в составе РОВ вклада гетероциклических соединений (CHON, CHONS) и насыщенных ($H/C > 1$) CHO компонентов. Найден пул общих молекулярных формул для РОВ шельфа АЗРФ, в котором доминируют карбоксилированные алициклические соединения.
4. Установлена корреляционная взаимосвязь между вкладом полифенолов в молекулярный состав придонного РОВ в море Лаптевых и Восточно-Сибирском и эмиссией метана в этих регионах.
5. Разработаны инструменты мониторинга молекулярного состава РОВ на шельфе АЗРФ в виде прогностических моделей, связывающих удельное поглощение и асимметрию флуоресценции морских вод с молекулярным составом РОВ, и выделенных представительных образцов РОВ морей шельфа АЗРФ: 1,4 г (Карское море), 2 г (море Лаптевых), 1 г (Восточно-Сибирское море).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index»:

1. **Khreptugova A.N.**, Mikhnevich T.A., Molodykh A.A., Melnikova S.V., Konstantinov A.I., Rukhovich G.D., Volikov A.B., Perminova I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elut PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – P. 3553. – EDN JWXWHJ. Импакт-фактор 3.0 (JIF), 0.94 п.л.
2. Volikov A.B., Sobolev N.A., **Khreptugova A.N.**, Perminova I.V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642-653. – EDN MNBCXG. Импакт-фактор 2.3 (JIF), 0.69 п.л.
3. Sobolev N.A., Larionov K.S., Mryasova D.S., **Khreptugova A.N.**, Volikov A.B., Konstantinov A.I., Volkov D.S., Perminova I.V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu²⁺ and Ni²⁺ as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – EDN SSAOHP. Импакт-фактор 4.1 (JIF), 0.88 п.л.
4. **Khreptugova A.N.**, Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 7. – P. 6406-6418. – EDN NRTRTH. Импакт-фактор 4.3 (JIF), 0.81 п.л.
5. **Khreptugova, A.N.**, Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88. – P. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5. Импакт-фактор 1.8 (JIF), 1.06 п.л.