

СРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВДОЛЬ АРКТИЧЕСКОГО ШЕЛЬФА

А.Н. Хрептугова¹, А.Б. Воликов¹, Т.А. Михневич¹, Н.А. Соболев¹, А.И. Константинов¹, И.П. Семилетов^{1,2,3}, И.В. Перминова¹

¹Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия

²Тихоокеанский Океанологический Институт
имени В.И. Ильичева
Дальневосточного отделения Российской академии наук
Владивосток, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
Томск, Россия

Аннотация: Выделение РОВ в препаративных количествах может позволить провести структурные и молекулярные исследования его роли в химических и биологических процессах, влияющих на глобальный цикл углерода. Настоящая работа была посвящена изучению молекулярного и структурно-группового состава РОВ, выделенного с помощью твердофазной экстракции на сорбенте Bondesil PPL, в трех различных арктических регионах: Карском море, море Лаптевых и Восточно-Сибирском море. Молекулярный и структурно-групповой составы полученных экстрактов изучали с помощью масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT ICR MS) и ЯМР-спектроскопии (¹³C, ¹H). Экстракты РОВ из Карского моря характеризовались вкладом высокоокисленных гидролизующихся структур, в то время как фракции из моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря были обогащены более насыщенными, менее окисленными компонентами, такими как лигнины и терпеноиды. Полученные результаты могут свидетельствовать о возрастающем влиянии сильно восстановленного РОВ из районов вечной мерзлоты на состав РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского. Это воздействие может усилиться дальше на восток вдоль арктического шельфа.

Ключевые слова: Растворенное органическое вещество (РОВ), твердофазная экстракция (ТФЭ), Bondesil PPL, МС ИЦР ПФ, ЯМР, молекулярный состав

Глобальное потепление приводит к оттаиванию вечной мерзлоты и высвобождению растворенного органического вещества (РОВ) в Великие Сибирские реки, а также дальнейшему его переносу в Северный Ледовитый Океан. Молекулярный состав РОВ очень чувствителен к изменению окружающей среды, что свидетельствует о его роли в качестве экосистемного метаболома.

Концентрация растворенного органического углерода в морях Восточной Арктики варьирует от 1 до 4 мг/л. Для подробного изучения молекулярного состава РОВ требуется концентрирование вещества из больших объемов морской воды. Одним из наиболее эффективных методов выделения органического вещества является твердофазная экстракция, характеризующаяся высокой эффективностью выделения РОВ (до 60%) и являющаяся наименее трудоемкой (Tfaily et al. 2012).

В настоящее время для твердофазной экстракции РОВ используют коммерчески доступные картриджи BondElut PPL (Agilent Technologies),

наполненные сорбентом, представляющим из себя модифицированный сополимер стирола и дивинилбензола (Dittmar et al., 2008). Максимальная масса сорбента в таких картриджах составляет 5 грамм. Однако для получения препаративного количества РОВ, необходимого для ЯМР спектроскопии, нужна большая масса сорбента. В связи с этим, в нашей работе предлагается использовать насыпной сорбент Bondesil PPL (Agilent Technologies). Взаимозаменяемость сорбентов Bondesil PPL и Bond Elut PPL, основанная на сходстве молекулярных составов получаемых экстрактов РОВ была показана в работе (Khreptugova et al., 2021).

Целью данного исследования являлось изучение молекулярного состава РОВ, выделенного в морях Восточной Арктики методами масс спектрометрии ион-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС ИЦР ПФ) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{13}C и ^1H .

Крупномасштабная твердофазная экстракция РОВ из морской воды была осуществлена во время 82-й экспедиции НИС «Академик Мстислав Келдыш» для трех районов Северного Ледовитого океана: Карского моря ($^{\circ}\text{N } 77^{\circ}57'39''$; $^{\circ}\text{E } 73^{\circ}10'4''$; отобрано 500 л морской воды), моря Лаптевых ($^{\circ}\text{N } 73^{\circ}59'25''$; $^{\circ}\text{E } 130^{\circ}4'9''$; отобрано 700 л воды) и Восточно-Сибирского моря ($^{\circ}\text{N } 72^{\circ}29'59''$; $^{\circ}\text{E } 150^{\circ}29'42''$; отобрано 500 л воды).

Твердофазная экстракция была осуществлена с помощью насыпного сорбента Bondesil PPL, согласно методике, предложенной (Dittmar et al., 2008). Экстракция РОВ была проведена в лабораторных условиях, из метанольного экстракта было получено сухое вещество путем высушивания на лиофильной сушке.

Эффективность экстракции РОВ на сорбенте Bondesil PPL была максимальной (72 ± 6) % ($n=4$) для образца РОВ, отобранных в море Лаптевых, (47 ± 2) % ($n=2$) для образца Восточно-Сибирского моря и (31 ± 5) % ($n=4$) для Карского моря. Исходные концентрации растворенного органического углерода (РОУ) в море Лаптевых и Восточно-Сибирском ($2,0 \pm 0,1$) ($n=3$) и ($2,1 \pm 0,1$) ($n=2$) мг/л были в два раза ниже по сравнению с концентрацией растворенного углерода в Карском море ($4,0 \pm 0,2$) мг/л ($n=3$). Различие в эффективности сорбции трех выборок была связана с фактором большей загрузки сорбента Bondesil PPL в случае образцов из Карского моря и образцов из Восточно-Сибирского моря по сравнению с образцом из моря Лаптевых.

Сравнение молекулярных характеристик экстрактов, полученных методом МС ИЦР ПФ, и структурных особенностей, полученных методом ЯМР спектроскопии, выявило существенное различие РОВ, отобранного из трех разных районов исследования Арктического Шельфа: экстракты из Карского моря характеризовались значительно более высоким содержанием гидролизуемых таннинов по сравнению с образцами РОВ из моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, которые содержали более насыщенные лигнином и терпеноидами компоненты.

Таким образом, был продемонстрирован окислительно-восстановительный градиент молекулярного состава растворенного органического вещества, наблюдаемый вдоль Арктического Шельфа. Растворенное органическое вещество морей Восточной Арктики (Лаптевых и Восточно-Сибирского) имело более гидрофобный и восстановленный характер, что связано со стоком РОВ из оттаивающей вечной мерзлоты. Наши предыдущие исследования показали, что РОВ вечной мерзлоты имеет гораздо более восстановленный характер: спектры ^1H ЯМР имели высокий вклад плохо трансформированных алифатических фрагментов, содержащих длинноцепочечные алифатические молекулы (Perminova et al., 2014).

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 21-77-30001) и РФФИ (21-73-20202) и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского Университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Список литературы:

- 1) Tfaily, M.M.; Hodgkins, S.; Podgorski, D.C.; Chanton, J.P.; Cooper, W.T. Comparison of dialysis and solid-phase extraction for isolation and concentration of dissolved organic matter prior to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012, 404, 447–457.
- 2) 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, 13, 3553. <https://doi.org/10.3390/w13243553>
- 3) Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., Kattner, G. 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6: 230. doi: 10.4319/lom.2008.6.230
- 4) Perminova, I.V., Dubinenkov, I.V., Kononikhin, A.S., Konstantinov, A.I., Zhrebker, A.Ya., Andzhushhev, M.A., Lebedev, V.A.; Bulygina, E., Holmes, R.M. Kostyukevich, Y.I., Popov, I.A., Nikolaev, E.N. 2014. Molecular mapping of sorbent selectivities with respect to isolation of arctic dissolved organic matter as measured by Fourier transform mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 48: 7461–7468