

На правах рукописи



Червонная Татьяна Артемовна

**Эколого-аналитический контроль загрязнения водных экосистем и почв
полиароматическими углеводородами и полихлорбифенилами**

1.5.15 – Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2024

Работа выполнена на факультете химии и высоких технологий **ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»**

Научный руководитель: **Темердашев Зауаль Ахлоевич**
доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Апяри Владимир Владимирович**
доктор химических наук, главный научный
сотрудник кафедры аналитической химии химического
факультета ФГБОУ ВО **«Московский
государственный университет им. М.В. Ломоносова»**

Савонина Елена Юрьевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории концентрирования ФГБУН **«Институт
геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН»**

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки **«Институт проблем экологии и эволюции
им. А. Н. Сёверцова РАН»**

Защита диссертации состоится 26 сентября 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева Наталия Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. При оценке состояния природных экосистем особое внимание уделяется информативной и достоверной оценке загрязненности объектов окружающей среды. Полиароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к классу суперэкоотоксикантов, канцерогеноопасных и генотоксичных веществ, поступающих в организм с продуктами питания, а также непосредственно из окружающей среды. Данные суперэкоотоксиканты устойчивы к воздействиям природных факторов, способны распределяться в объектах окружающей среды практически без изменений, что может приводить к накопительному эффекту в твердых объектах и вторичному загрязнению среды. Проблема оценки состояния загрязнения ПАУ и ПХБ морских акваторий, трансформации и накопления этих суперэкоотоксикантов является актуальной, особенно для экосистемы Азовского и Черного морей, где проводятся мероприятия по строительству и обновлению портов, развитию судоходства, добычи и разведки месторождений углеводородного сырья.

Анализ литературных данных показывает, что реальные суммарные содержания ПАУ и ПХБ в почвах и донных отложениях могут варьировать от 0.1 до 5000 мкг/кг, в водных объектах в ряде случаев их содержание достигает 10 мг/л (сточные воды). Устоявшегося мнения о канцерогенности индивидуальных ПАУ не существует, но их совместное присутствие в окружающей среде может способствовать проявлению синергетического эффекта. Поэтому установление полного перечня ПАУ, оказывающих неблагоприятное воздействие на водные экосистемы, для целей экологического контроля представляется актуальной проблемой.

Анализ нормативных документов и литературных данных по определению ПАУ и ПХБ в объектах окружающей среды показал, что для экоаналитического мониторинга исследователями выделены 16 ПАУ – нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, бенз[к]флуорантен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[а]пирен и индено[1,2,3-с,d]пирен, перечень ПХБ включает 7 наиболее распространенных конгенов – ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-180; входящие в состав распространенных коммерческих смесей тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы – ПХБ-44, ПХБ-47, ПХБ-49, ПХБ-84, ПХБ-87, ПХБ-99, ПХБ-110, ПХБ-155, а также диоксиноподобные (ПХБ-105, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167 и пр.) и низкохлорированные конгены ПХБ-5 и ПХБ-11, ПХБ-29, являющиеся индикаторами непреднамеренных выбросов при производстве красителей и пигментов. Для индивидуальных суперэкоотоксикантов в России практически не установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК), они утверждены только для наиболее токсичного представителя ПАУ – бенз[а]пирена: в воде – 10 нг/л и почве – 20 мкг/кг. Суммарные ПДК по ПХБ установлены для трихлорбифенилов и пентахлорбифенилов в воде и составляют 0.0005 мг/л.

Существующая методическая основа оценки загрязненности природных объектов суперэкоотоксикантами в РФ в целом позволяет определять аналиты на уровне низких концентраций, но большинство аттестованных методик определения ПАУ и ПХБ являются трудоемкими, не в полной мере отвечают современным принципам «зеленой» химии. Актуальным представляется создание новых подходов к оценке уровня загрязненности ПАУ и ПХБ природных и искусственных экосистем, включающих

экспрессное одновременное определение различных классов суперэкоотоксикантов с высокой производительностью, минимизацию объемов применяемых органических растворителей в схемах пробоподготовки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-43-230003 и 20-43-235001) и Государственного задания Минобрнауки РФ (проект № FZEN-2023-0006).

Цель диссертационного исследования – разработка методологических подходов и новых аналитических схем контроля загрязненности полиароматическими углеводородами и полихлорированными бифенилами водных экосистем и почв (донных отложений) для проведения экологического мониторинга.

Для достижения поставленной цели решали **следующие задачи**:

– оптимизация условий извлечения и концентрирования ПАУ и ПХБ из вод, почв и донных отложений;

– разработка аналитической схемы определения различных типов ПАУ в водах, почвах и донных отложениях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием различных способов извлечения аналитов;

– разработка схемы ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях;

– разработка методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях при их совместном присутствии;

– установление метрологических характеристик методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных водах и почвах (донных отложениях);

– апробация разработанных методик определения экотоксикантов на реальных объектах окружающей среды.

Научная новизна диссертационного исследования:

Разработаны методологические подходы и методики контроля загрязненности ПАУ и ПХБ для экоаналитического мониторинга водных экосистем, почв и донных отложений методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и газовой хроматомасс-спектрометрии, основанные на системном подходе к определяемым компонентам, включающие:

– аналитическую схему с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией 22 ПХБ различной степени хлорированности с последующим ГХ-МС определением в водах с пределами определения 0.005 – 0.010 мкг/л и почвах (донных отложениях) – от 0.5 до 1 мкг/кг в зависимости от аналита. Степени извлечения ПХБ составили более 90% при относительном стандартном отклонении 6 – 9% (почвы, донные отложения) и 4 – 8% (воды), при этом соленость воды в диапазоне от 1 до 22‰ не оказывала влияния на эффективность экстракции аналитов;

– одновременное ГХ-МС определение 20 ПАУ различной молекулярной массы (от 0.010 мкг/л в водах, от 0.2 мкг/кг почвах и донных отложениях) и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определение (от 0.0001 мкг/л в водах, 0.01 мкг/кг в почвах и донных отложениях) с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией аналитов.

Практическая значимость работы

Разработаны аналитические схемы ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы и ПХБ различной степени хлорированности в природных водах, почвах и донных отложениях с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией смесями растворителей и экстракционным вымораживанием под действием центробежных сил. Получен патент РФ № 2019115408 на «Способ определения полициклических ароматических углеводов в почвах и донных отложениях».

Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы в природных водах метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2019.33863.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований по разработке схем извлечения ПАУ и ПХБ из природных вод, почв и донных отложений;
- аналитические схемы ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения различных типов ПАУ из вод, почв (донных отложений) с различными способами извлечения аналитов;
- аналитическая схема ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах (донных отложениях) с различными способами извлечения аналитов;
- методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в водах, почвах (донных отложениях);
- результаты апробации аналитических методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в объектах окружающей среды с использованием разработанных схем пробоподготовки.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждена разработкой оригинальных методик определения ПАУ и ПХБ в объектах окружающей среды, большим объемом экспериментальных и теоретических исследований с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием, метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, планированием эксперимента, метрологической аттестацией методик, воспроизводимостью полученных результатов, не противоречащих литературным данным.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2018), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2019), IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (г. Краснодар, 2020), IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 2020), VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021), XII Международной конференции молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2021) IV Съезде аналитиков России (г. Москва, 2022), IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2023).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликованы 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в WoS,

Scopus, а также 16 тезисов докладов в материалах научных конференций, получен патент РФ.

Личный вклад соискателя – обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования по ГХ-МС определению ПАУ и ПХБ в природных водах, почвах и донных отложениях, ВЭЖХ-ФЛЛ/ДМД определению ПАУ в природных водах, проведена интерпретация результатов, подготовлены доклады и выступления на профильных научных конференциях. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 183 страницах машинописного текста, содержит 20 рисунков, 37 таблиц и 3 приложения, в списке цитируемой литературы 246 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования – образцы природной (озеро Карасун, г. Краснодар), подземной (г. Горячий ключ) и морской (Азовское море, г. Темрюк и Черное море, г. Сочи) вод, почвы (Имеретинская низменность г. Сочи), песок и донные отложения (восточная часть Азовского моря и Курчанский лиман). Апробацию методик определения ПАУ и ПХБ проводили на реальных образцах.

Научное оборудование. Исследования выполняли на газовом хроматографе «Shimadzu GCMS-QP2020» с моноквадрольным масс-спектрометрическим детектором; хроматографической системе «Shimadzu LC-30 Nexera» с диодно-матричным – SPD-M30A и флуориметрическим детекторами «RF-20A/20Axs». Экстракционное вымораживание анализов проводили на криоэкстракторе «ЭВЦ-1» (Россия).

Во введении обоснована актуальность, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен оценке загрязненности объектов окружающей среды полиароматическими углеводородами и полихлорированными бифенилами. Проведена систематизация сведений о ПАУ и ПХБ, их канцерогенности и генотоксичности, физико-химических свойствах, особенностях распределения в природных объектах. Анализ этих данных показал возможность разделения ПАУ на группы в зависимости от числа ароматических колец, а также дифференцирования ПХБ с учетом диоксиноподобной структуры и степени хлорированности. Отмечается отсутствие данных о ПДК для большинства индивидуальных ПАУ и наличие только суммарных ПДК для ПХБ. Проведен анализ существующей методической основы оценки уровня загрязненности суперэкоотоксикантами природных объектов, отмечены их достоинства и недостатки для соответствия современным требованиям экоаналитического контроля. Анализ литературных данных показал, что для определения суперэкоотоксикантов в многокомпонентных природных матрицах наиболее эффективными представляются экстракционные способы подготовки проб: дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (DLLME), обеспечивающая многократное повышение площади

поверхности контакта в экстракционной системе за счет образования фазы экстрагирующего растворителя в диспергирующем агенте; экстракционное вымораживание под действием центробежных сил (ЭВЦ), в условиях которых извлечение, концентрирование аналитов и очистка экстрактов совмещаются в одну стадию.

Анализируется методическое и инструментальное обеспечение для определения суперэкотоксикантов в природных объектах, в первую очередь, современными методами хроматографии. Отмечается, что стандартизованные методики определения ПАУ и ПХБ весьма трудоемки, и не в полной мере позволяют оценить загрязненность по широкому спектру аналитов. Обосновывается актуальность тематики диссертационного исследования, ставятся цель и задачи по разработке аналитических схем оценки загрязненности полиароматическими углеводородами и полихлорированными бифенилами водных экосистем и почв (донных отложений) для проведения экологического мониторинга.

В экспериментальной части приведены объекты исследования, перечень используемых материалов и реактивов, описание методик измерений, а также результаты хроматографических исследований по особенностям подготовки и анализу образцов вод, почв и донных отложений при определении ПАУ и ПХБ. Для оптимизации условий экстракции аналитов использовали методы планирования эксперимента – дизайны Плакетта-Бермана и Бокса-Бенкена. Приведена комплексная схема одновременного и индивидуального определения суперэкотоксикантов в реальных образцах с использованием различных способов пробоподготовки. Обосновано использование разработанных аналитических схем для конкретной цели экологических работ.

В главе «Результаты и обсуждения» представлены результаты исследований по извлечению ПАУ и ПХБ из природных вод, почв и донных отложений; оптимизации условий экстракционного извлечения ПХБ из вод с использованием планирования эксперимента; построению моделей экстракционного извлечения ПХБ из вод; разработке аналитических схем ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения различных типов ПАУ в водах, почвах и донных отложениях с разными способами извлечения аналитов; созданию аналитической схемы ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах (донных отложениях); разработке методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ при их совместном присутствии в водах; апробации аналитических методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных объектах с использованием разработанных схем пробоподготовки.

Особенности хроматографического определения ПАУ в природных водах

Для получения достоверной информации о загрязненности ПАУ водных экосистем требуется надежная идентификация аналитов в сложной природной матрице, охват широкого диапазона определяемых концентраций, в том числе ниже ПДК, учет мешающего влияния матричных компонентов. Для оценки загрязненности ПАУ водных экосистем, почв и донных отложений в широком диапазоне их содержаний экоаналитические лаборатории должны располагать экспрессными и высокочувствительными методиками их определения.

Методы ВЭЖХ с ультрафиолетовым или флуориметрическим детектированием (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) лежат в основе

большинства методик определения ПАУ в водах и почвах (донных отложениях). Сочетание этих методов повышает надежность определения аналитов в природных объектах со сложной матрицей. На основе анализа литературных и наших экспериментальных данных были оптимизированы условия ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ.

Условия ГХ-МС определения аналитов в модельных водах устанавливали с использованием смеси 20 ПАУ. Эффективное разделение аналитов при совместном присутствии с учетом особенностей их строения достигали на газовом хроматографе Shimadzu «GCMS-QP2020» с моноквадрольным масс-спектрометрическим детектором на колонке Zebtron-5ms (60 м, 0,25 мм × 0,25 мкм); температура испарителя – 280 °С; температурная программа термостата 60 °С/2 мин, нагревание со скоростью 15 °С /мин до 170 °С/3 мин, 10 °С /мин до 280 °С/18 мин и 10 °С /мин до 290 °С/15 мин; температура ионного источника – 200 °С; температура интерфейса – 280 °С; расход газа-носителя 0.5 мл/мин; коэффициент деления потока 1 : 10; энергия ионизации – 70 эВ, m/z 128, 142, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278; задержка работы детектора – 15 мин. Применение режима мониторинга выделенных ионов (SIM) при спектрометрическом детектировании позволило снизить пределы обнаружения аналитов и мешающее влияние анализируемой матрицы. На рисунке 1 приведена ГХ-МС хроматограмма хлороформного экстракта образца донных отложений Темрюкского залива Азовского моря в оптимизированных условиях.

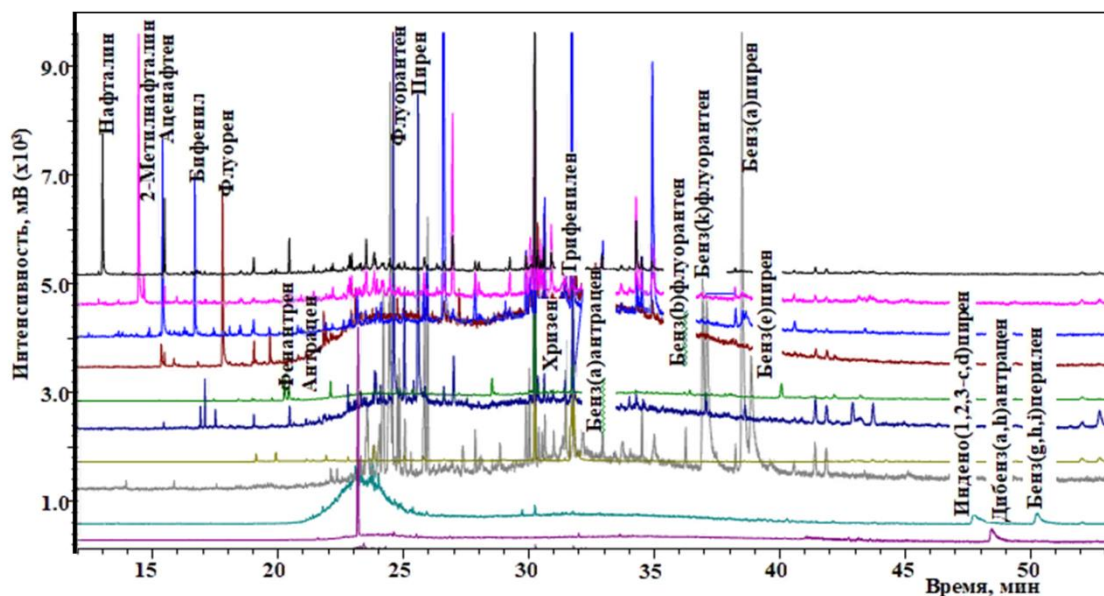


Рисунок 1 – ГХ-МС хроматограмма хлороформного экстракта образца донных отложений Темрюкского залива Азовского моря (проба отобрана 19.07.2023)

При низких концентрациях ПАУ (на уровне 0.01 нг/мл) наиболее эффективно ВЭЖХ-ФЛД/ДМД детектирование. Исследования проводили на хроматографической системе «Shimadzu LC-30 Nexera» с диодно-матричным – SPD-M30A, флуориметрическим детекторами «RF-20A/20Axs» и колонкой Kinetex PAH, «Phenomenex», 150×4,6 мм, 3.5 мкм. По результатам проведенных исследований установили условия ВЭЖХ анализа – градиентный режим: 0 мин – 50% ацетонитрила, 10 мин – 100%, 17.5 мин – 50%, скорость потока 1 мл/мин. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрил : вода при

скорости потока 1 мл/мин. Для повышения чувствительности и селективности определения аналитов использовали временную программу работы флуориметрического детектора. Так как аценафтилен не флуоресцирует, определение проводили на диодно-матричном детекторе при 254 нм. Определение остальных ПАУ проводили по временной программе ФЛД: 0.01 – 7.50 мин 280/325 нм (Ex/Em), 7.50 – 8.90 мин 265/380 нм, 8.90 – 9.70 мин 290/420 нм, 9.70 – 20 мин 300/500 нм. Температура термостата составляла 35 °С, общее время анализа 20 мин. На рисунке 2 приведена ВЭЖХ-ФЛД хроматограмма ацетонитрильного экстракта образца воды Темрюкского залива Азовского моря в оптимизированных условиях.

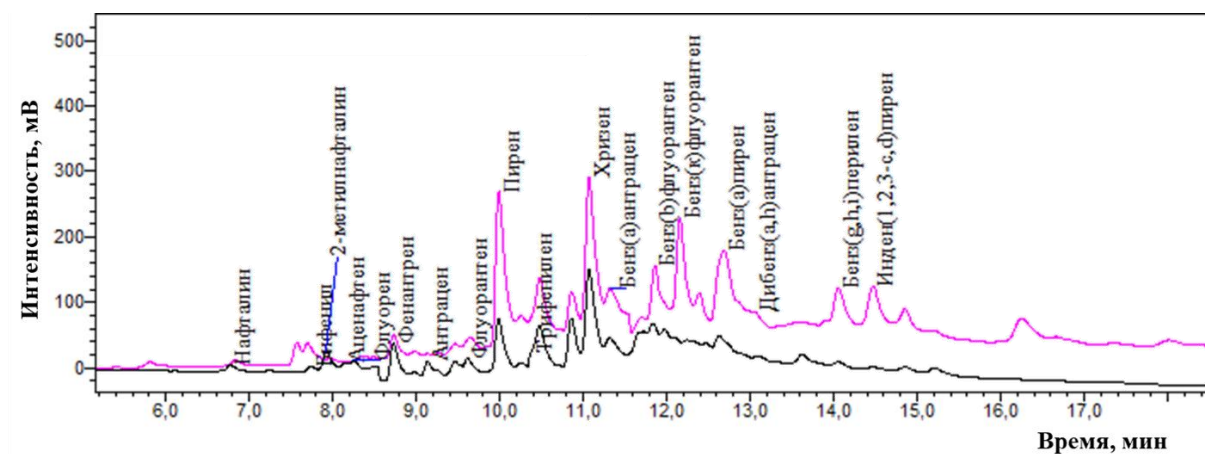


Рисунок 2 – ВЭЖХ-ФЛД хроматограмма ацетонитрильного экстракта образца воды Темрюкского залива Азовского моря (проба воды отобрана 16.03.2020 г.)

Для максимального извлечения целевых компонентов применили жидкость-жидкостную экстракцию и установили этапы пробоподготовки: экстракция ПАУ *n*-гексаном из воды, отделение экстракта вымораживанием и концентрирование аналитов упариванием. Предложенная схема анализа позволила определять средне- и высокомолекулярные ПАУ на уровне от 0.5 до 5 нг/л с точностью 24 – 38%. Контроль результатов количественного химического анализа осуществляли методом добавок согласно РМГ 76-2014.

Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы в природных водах была метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № ФР.1.31.2019.33863. Аналитическая схема позволяет определить 16 ПАУ в природных водах на уровне ниже ПДК. При всех достоинствах методики отметим, что данная схема анализа многоступенчатая и трудоемкая, и не позволяет проводить определение большего спектра ПАУ на уровне низких концентраций, требует разработки более эффективных схем пробоподготовки.

ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определение ПАУ в водах, почвах и донных отложениях с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией

Была рассмотрена возможность извлечения и концентрирования ПАУ дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией (DLLME), характеризующейся большей экспрессностью, применением меньшего количества органических растворителей. Определяющими факторами оптимизации микроэкстракции ПАУ по технике DLLME являются состав, объемы экстрагента и диспергирующего агента, а также

соотношение экстракционная смесь – образец. В качестве хлороорганического экстрагента изучали возможность применения хлороформа, дихлорметана, дихлорэтана и четыреххлористого углерода. На модельных образцах воды с 20 ПАУ получили высокие степени извлечения хлороформом всех компонентов (рисунок 3). Соотношение объема воды с экстракционной смесью (150 мкл экстрагента при 10 мл пробы) позволило достичь оптимальных условий концентрирования аналитов и отделения хлороформного экстракта.

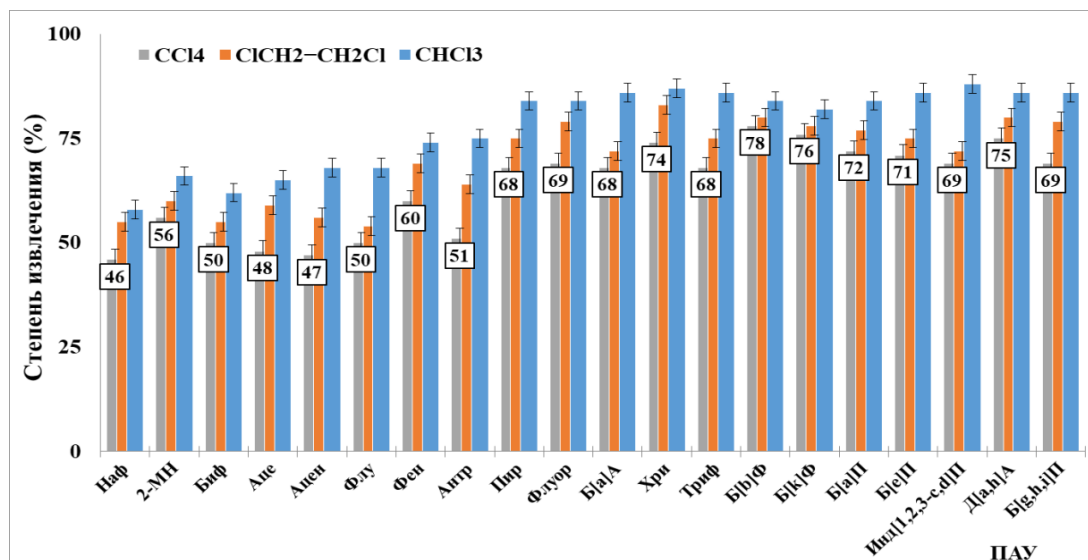


Рисунок 3 –Эффективность извлечения ПАУ из воды различными экстрагентами (CCl₄ – четыреххлористый углерод, C₁H₂-C₁H₂Cl – дихлорэтан, CHCl₃ – хлороформ; Наф – нафталин, 2-МН – 2-метилнафталин, БиФ – бифенил, Аце – аценафтен, Ацен – аценафтилен, Флу – флуорен, Фен – фенатрен, Антр – антрацен, Пир – пирен, Флуор – флуорантен, Б[а]А – бенз[а]антрацен, Хри – хризен, ТриФ – трифенилен, Б[б]Ф – бенз[б]флуорантен, Б[к]Ф – бенз[к]флуорантен, Б[а]П – бенз[а]пирен, Б[е]П – бенз[е]пирен, Инд[1,2,3-с,д]П – индено[1,2,3-с,д]пирен, Д[а,һ]А –дибенз[а,һ]антрацен, Б[g,һ,і]П – бенз[g,һ,і]перилен)

Применимость индивидуальных растворителей (аcetона, метанола, ацетонитрила) и их бинарных смесей в качестве диспергирующих агентов устанавливали на содержащих ПАУ модельных образцах воды. Индивидуальные растворители показывали достаточно высокую эффективность извлечения отдельных групп аналитов: с метанолом – низкомолекулярных ПАУ, с ацетонитрилом – высокомолекулярных. Высокие степени DLLME извлечения ПАУ различной молекулярной массы наблюдали при применении смеси ацетонитрила с ацетоном, поэтому для дальнейших исследований ее использовали как оптимальную. Для повышения диспергирования экстрагента изучили влияние ультразвуковой обработки на экстракционные смеси. Установили, что незначительная (до 2 мин.) обработка ультразвуком смеси с ацетонитрилом в качестве диспергирующего агента снижала степени извлечения ПАУ (рисунок 4а). По-видимому, это связано с возможным обратным переходом аналитов из хлороформа в ацетонитрильную фазу. В смесях, содержащих в качестве диспергента метанол или бинарную смесь – ацетон + ацетонитрил, наблюдали положительное влияние ультразвуковой обработки (рисунок 4б, в).

В зависимости от цели проводимого анализа и перечня аналитов изучили возможность применения экстракционных схем: ацетонитрил в качестве диспергирующего агента для извлечения ПАУ с тремя и более ароматическими кольцами

(95 – 102%); метанол и УЗ-обработка в течение 2 мин – для группы нафталина и содержащих не более 4-х ароматических колец ПАУ (95 – 101%); бинарный диспергирующий агент и УЗ-обработка в течение 6 мин – для извлечения 20 ПАУ различной молекулярной массы (91 – 98%).

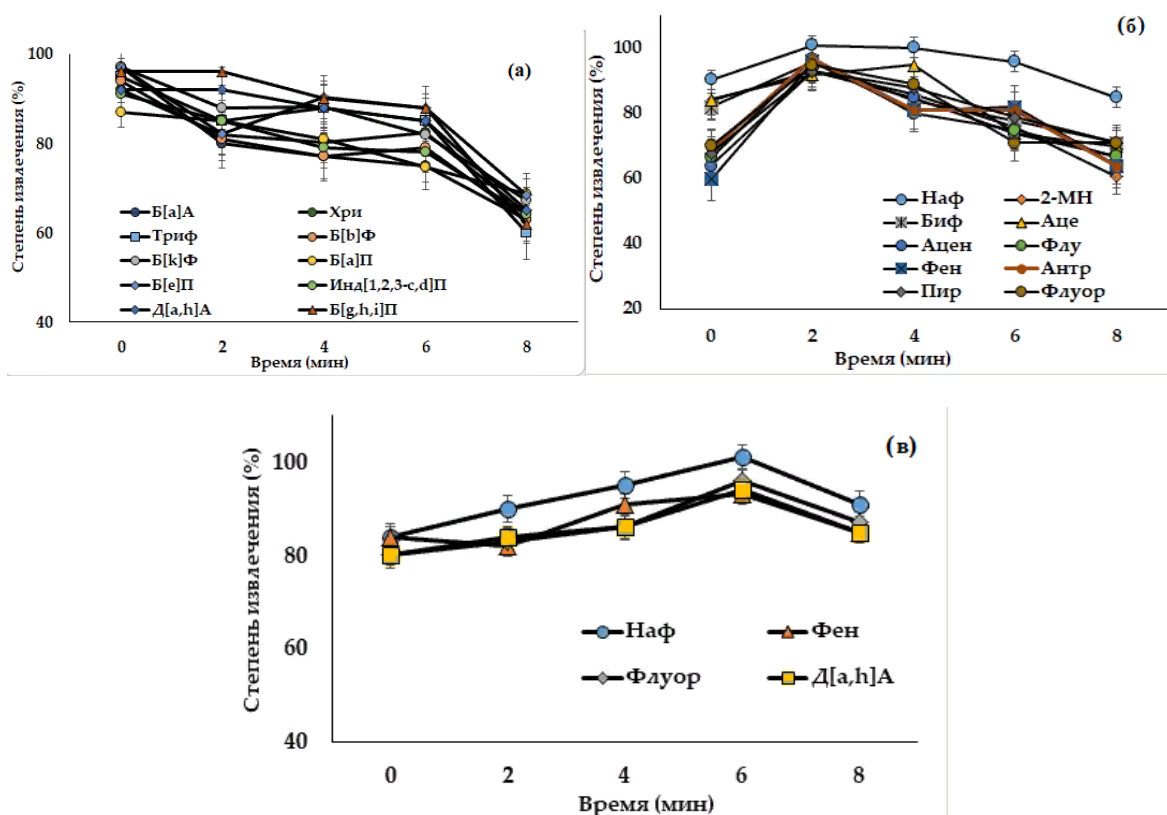


Рисунок 4 – Зависимость DLLME извлечения ПАУ от времени УЗ-обработки экстракционных смесей на основе хлороформа и ацетонитрила (а), хлороформа и метанола (б), хлороформа и бинарной смеси: ацетон+ацетонитрил (в), – с концентрацией аналитов 50 нг/л

Использование DLLME для извлечения аналитов с последующим ГХ-МС определением представляется оптимальным вариантом пробоподготовки, поскольку хлороформный экстракт можно анализировать сразу после центрифугирования. ГХ-МС детектирование ПАУ целесообразно при анализе объектов со сложной матрицей в условиях потребности–надежной идентификации на уровне содержаний аналитов от 10 нг/л. При определении более низких концентраций детектирование ПАУ (от 0.10 – 0.20 нг/л) целесообразно проводить методом ВЭЖХ-ФЛД/ДМД. В этом случае в схему пробоподготовки включали предварительное упаривание хлороформного экстракта и перерастворение сухого остатка в ацетонитрил. Потери нафталина, 2-метилнафталина, бифенила, аценафтена, аценафтилена и флуорена при упаривании хлороформа в токе азота составили 8 – 11%, остальных ПАУ – до 4%. Концентрации ПАУ в исследуемых объектах рассчитывали по методу внешнего стандарта, при анализе почв учитывали влажность образцов.

Применение разработанных схем пробоподготовки при анализе модельных образцов вод с концентрацией каждого ПАУ 10 нг/л, почв и донных отложений с концентрацией аналитов 5 мкг/кг показало высокие степени извлечения всех исследуемых

ПАУ (таблица 1). Пределы определения ПАУ методом ВЭЖХ-ФЛД/ДМД в водах с предложенной схемой пробоподготовки составили 0.10 – 0.20 нг/л при относительных стандартных квадратичных отклонениях (ОСКО) повторяемости 3.1 – 6.5% и воспроизводимости 4.3 – 7.0%; пределы их ГХ-МС определения – от 10 до 20 нг/л с ОСКО повторяемости 3.7 – 7.8% и воспроизводимости 5.4 – 8.2%. Оценку неопределенности результатов разработанной методики проводили по ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008.

Таблица 1 – Степени извлечения ПАУ DLLME с бинарным диспергирующим агентом из почв, донных отложений и природных вод

ПАУ	Степень извлечения аналита, %		
	почва ($C_{ПАУ} = 5 \text{ мкг/кг}$)	донные отложения ($C_{ПАУ} = 5 \text{ мкг/кг}$)	водопроводная вода ($C_{ПАУ} = 10 \text{ нг/л}$)
Нафталин	97 ± 4	101 ± 4	91 ± 5
2-метилнафталин	98 ± 4	99 ± 4	92 ± 3
Аценафтилен	99 ± 4	99 ± 4	92 ± 4
Бифенил	100 ± 6	98 ± 3	92 ± 5
Аценафтен	98 ± 3	100 ± 3	93 ± 4
Флуорен	98 ± 4	100 ± 8	92 ± 5
Фенантрен	99 ± 4	99 ± 4	93 ± 3
Антрацен	100 ± 6	99 ± 4	93 ± 4
Флуорантен	98 ± 3	100 ± 6	95 ± 3
Пирен	98 ± 3	98 ± 3	92 ± 4
Бенз[a]антрацен	100 ± 4	98 ± 4	98 ± 4
Хризен	98 ± 3	99 ± 4	98 ± 3
Трифенилен	98 ± 4	98 ± 3	95 ± 4
Бенз[b]флуорантен	102 ± 5	98 ± 3	96 ± 4
Бенз[k]флуорантен	101 ± 4	100 ± 4	97 ± 4
Бенз[e]пирен	98 ± 3	98 ± 3	97 ± 4
Бенз[a]пирен	99 ± 3	98 ± 4	98 ± 4
Инден[1,2,3,-c,d]пирен	98 ± 4	102 ± 5	98 ± 3
Дибенз[a,h]антрацен	99 ± 3	93 ± 4	98 ± 3
Бенз[g,h,i]перилен	97 ± 3	92 ± 5	99 ± 3

Пробоподготовка почв и донных отложений с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции предусматривает предварительное извлечение аналитов в ацетонитрил. Эффективности процесса извлечения ПАУ добивались УЗ-обработкой, поскольку ультразвуковая кавитация увеличивала площадь поверхности контакта твердой и жидкой фаз. Зависимость степени извлечения аналитов от времени воздействия ультразвука (при 35 кГц) устанавливали на образцах почв и донных отложений с добавками смесей ПАУ концентрацией каждого 0.5 и 500 мкг/кг. Максимального извлечения аналитов из почв и донных отложений различного состава в ацетонитрил с УЗ-воздействием достигали в течение 10 мин независимо от концентрации ПАУ. Затем концентрировали аналиты по оптимизированной процедуре DLLME с бинарным диспергирующим агентом. В условиях микроэкстракции вода, как правило, способствует разделению фаз диспергирующего агента и экстрагента. При экстрагировании ПАУ из почв и донных отложений воду необходимо вводить в анализируемую смесь. Установили, что стабильными являются экстракционные системы с 1 мл диспергирующего бинарного

агента, 3 мл воды и 50 мкл хлороформа. Дальнейшее снижение объема воды приводило к растворению экстрагента в диспергирующем агенте, а при меньших объемах хлороформа не получались стабильные и воспроизводимые экстракционные системы. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах и донных отложениях составили от 0.01 до 0.02 мкг/кг с ОСКО повторяемости 5.6 – 9.8% и воспроизводимости 6.3 – 11%, при ГХ-МС определении – от 1 до 2 мкг/кг с ОСКО повторяемости 6.7 – 8.8% и воспроизводимости 7.4 – 10%.

По результатам проведенных исследований разработали комплексную схему извлечения ПАУ различного строения из вод, почв и донных отложений с DLLME с бинарным диспергирующим агентом и последующим ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС детектированием аналитов. Разработанные методики характеризуются экспрессностью, высокой чувствительностью и позволяют определять широкий спектр аналитов с применением минимальных объемов органических растворителей.

ГХ-МС определение ПХБ в природных водах, почвах и донных отложениях

ПХБ, в зависимости от степени хлорированности, могут отличаться по растворимости в воде и скорости оседания на твердых образцах. Разрабатывали методики определения ПХБ в водах с применением ранее перечисленных 22 конгенов. Хроматографическое определение ПХБ проводили на газовом хроматографе Shimadzu «GCMS-QP2020» с моноквадрольным масс-спектрометрическим детектором. Оптимизацию условий анализа исследуемых объектов проводили на хроматографической колонке Zebron-5ms (60 м, 0,25 мм × 0,25 мкм) на аттестованном гексановом растворе 22 ПХБ с концентрацией каждого аналита 20 нг/мл, в качестве внутреннего стандарта использовали ПХБ-166. Установили программу нагревания термостата: начальная – 60 °С, нагрев до 170 °С со скоростью 15 °С/мин; от 170 °С/3 мин до 280 °С со скоростью 10 °С/мин; от 280 °С/8 мин до 290 °С со скоростью 10 °С/мин; выдерживание в течение 25 мин при 290 °С; температура инжектора и ионного источника – 250 °С; температура интерфейса – 280 °С; m/z – 252, 296, 326, 360, 392.

Извлечение ПХБ из вод индивидуальными хлорорганическими растворителями оказалось малоэффективным и не превышало 50%. Повышения экстрагирующей способности добивались смесями хлорорганических растворителей – хлороформа, дихлорметана и четыреххлористого углерода, позволившими достигнуть максимальные в данных условиях степени извлечения 22 ПХБ различной хлорированности (до 70%). Оптимизацию состава диспергирующего агента для микроэкстракции ПХБ из вод проводили полнофакторным планированием по методу Плакетта-Бермана по пяти факторам – индивидуальным растворителям (ацетон, ацетонитрил, этиловый спирт, изопропиловый спирт и этилацетат). При минимальных (0 мкл) и максимальных (350 мкл) уровнях варьирования установили малый вклад ацетонитрила в смеси ($p=0.773$), большую значимость имели ацетон и этилацетат ($p = 0.000713$ и 0.000802). Модель также показала значимость наличия изопропилового и этилового спиртов ($p=0.001937$ и 0.000983), а также наличие взаимодействия между растворителями. Дальнейшее уточнение оптимальных условий процедуры DLLME проводили с использованием трехуровневого дизайна Бокса-Бенкена. Объемы ацетона и этилацетата варьировали от 0 до 700 мкл. Изопропиловый и этиловый спирты объединяли в один фактор, в котором концентрация

этанола колебалась от 0 до 75%. По полученным степеням извлечения строили модели экстракции ПХБ из воды, рассчитывали факторы состава диспергирующего агента для извлечения аналитов более 98%, которые составили: 300 мкл этилового спирта, 300 мкл изопропилового спирта, 700 мкл ацетона и 350 мкл этилацетата (рисунок 5 а – д).

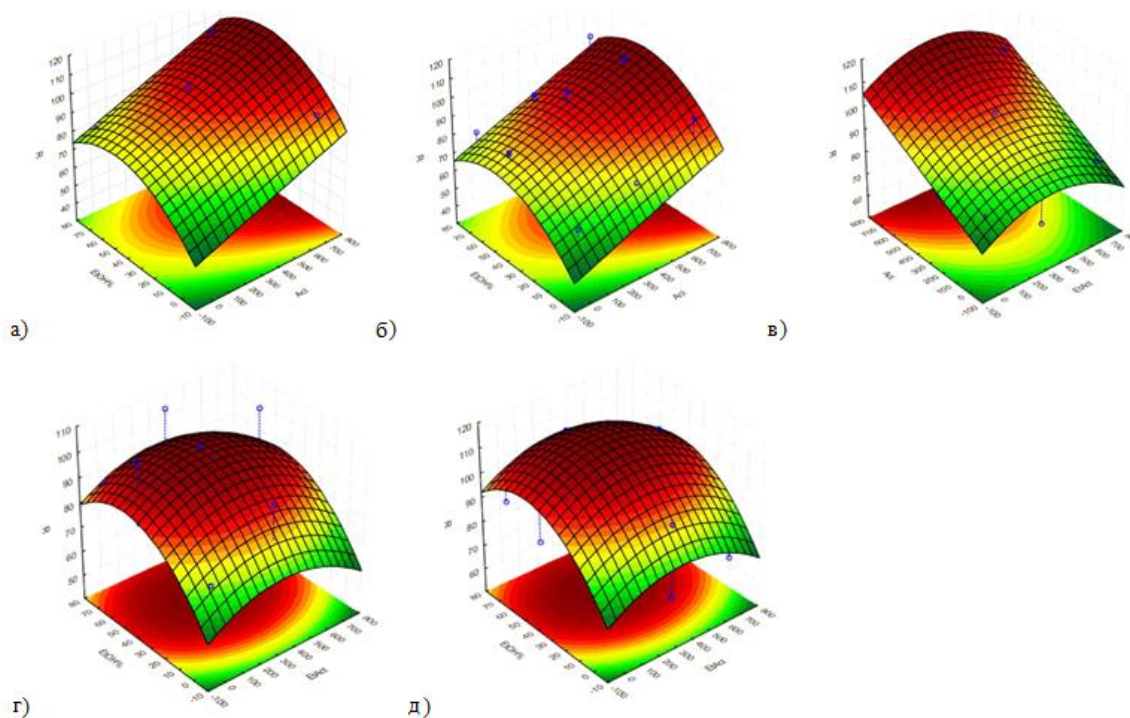


Рисунок 5 – Степени извлечения ПХБ-138 при постоянном объеме этилацетата 350 мкл (а) и 700 мкл (б), доле этилового спирта 50% (в), объеме ацетона 350 мкл (г) и 700 мкл (д)

Степени извлечения 22 различных по строению конгенов, включая 5 диоксиноподобных, из модельных образцов вод различной солёности – 1, 10 и 22‰, оценивали введением добавок ПХБ с концентрациями каждого 0.050; 1.5 и 15 мкг/л. В области низких концентраций – 0.050 мкг/л каждого аналита, степени совместного извлечения ПХБ варьировали от 85 до 101%. При средних (1.5 мкг/л) и более высоких содержаниях (15 мкг/л) эти показатели были максимальными. Влияния солёности воды на извлечение аналитов в оптимизированных условиях экстракции не наблюдали.

Для разработанной аналитической схемы определения 22 ПХБ в водах установили основные метрологические характеристики: диапазон определяемых концентраций индивидуальных ПХБ-5 и ПХБ-11 составил 0.010 – 15 мкг/л, остальных конгенов 0.005 – 15 мкг/л при точности определения – от 18 до 25%.

В схему анализа почв и донных отложений на стадии пробоподготовки включали предварительный этап извлечения аналитов в ацетон. Влияние ультразвуковой обработки при 35 кГц на извлечение компонентов оценивали на образцах почв с добавками ПХБ с концентрациями 1 – 50 мкг/кг. Полнота извлечения аналитов из почв различного типа достигалась при ультразвуковой обработке проб в течение 10 – 15 мин. Предварительная добавка 350 мкл этилацетата в почву снизила продолжительность ультразвуковой обработки до 10 мин, поэтому смесь для извлечения ПХБ включала 500 мкл ацетона и 350 мкл этилацетата. Полученный экстракт после центрифугирования переносили во флакон, добавляли остальные компоненты экстракционной смеси (по 300 мкл

изопропилового и этилового спирта, 200 мкл ацетона и по 50 мкл хлороформа, четырёххлористого углерода и дихлорметана) для концентрирования аналитов по технике DLLME. Степень извлечения 22 различных по строению ПХБ варьировала от 92 до 96% во всем диапазоне концентраций. Пределы ГХ-МС определения аналитов в почвах и донных отложениях составили 1 мкг/кг для ПХБ-5, ПХБ-11 и от 0.5 мкг/кг для остальных ПХБ, ОСКО повторяемости (5.1 – 7.7%), воспроизводимости (6.7 – 9.2%) с точностью определения 20 – 33%.

ГХ-МС определение ПАУ и ПХБ в водных экосистемах, почвах и донных отложениях при совместном присутствии

Рассмотрели также применимость одновременного DLLME-извлечения ПАУ и ПХБ из образцов природных вод с бинарным диспергирующим агентом – ацетоном и ацетонитрилом. Возможность одновременного извлечения аналитов оценивали на модельных образцах вод с 0.02, 0.4 и 4 мкг/л каждого ПАУ, куда вносили ПХБ в эквивалентных соотношениях. Экстракцию аналитов проводили в условиях, включающих добавку к 10 мл образца воды смеси для микроэкстракции – 150 мкл хлороформа и 1 мл бинарного диспергирующего агента (ацетон + ацетонитрил), ультразвуковую обработку и последующее центрифугирование. Степени извлечения всех ПАУ составили 91 – 99%. По степени извлечения ПХБ (80 – 91%) из вод рассматриваемая схема уступала методике одновременного определения 22 аналитов (90 – 105%), но позволяла учитывать индивидуальные особенности их извлечения. Преимуществом рассматриваемой схемы была возможность одновременного извлечения и ПАУ, и ПХБ. Влияние ПХБ, ввиду большего сродства к хлорорганическому экстрагенту, при совместном извлечении с ПАУ оценивали на основе серии экспериментов с пяти- и десятикратными избытками ПХБ по отношению к нижнему ($C_{ПАУ} = 0.02$ мкг/л), среднему ($C_{ПАУ} = 0.4$ мкг/л) и верхнему ($C_{ПАУ} = 4$ мкг/л) уровню содержания ПАУ (таблица 2).

Таблица 2 – Степени извлечения ПХБ из модельных образцов природной воды

C _{ПАУ} , мкг/л	C _{ПХБ} , мкг/л	Степень извлечения, %						
		ПХБ-28	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180
0.02	0.02	85 ± 3	83 ± 1	82 ± 2	81 ± 6	83 ± 1	80 ± 3	81 ± 2
	0.1	83 ± 3	86 ± 1	86 ± 2	85 ± 6	81 ± 1	85 ± 3	82 ± 2
	0.2	88 ± 3	89 ± 1	84 ± 2	80 ± 6	84 ± 1	82 ± 4	83 ± 2
0.4	0.4	84 ± 3	88 ± 1	86 ± 2	83 ± 6	85 ± 1	84 ± 3	82 ± 2
	2	88 ± 3	91 ± 1	84 ± 2	83 ± 6	84 ± 1	83 ± 4	82 ± 2
	4	88 ± 3	87 ± 1	87 ± 2	85 ± 3	82 ± 1	82 ± 4	83 ± 2
4	4	87 ± 3	88 ± 1	85 ± 2	83 ± 3	83 ± 1	81 ± 4	85 ± 2
	20	84 ± 3	85 ± 1	84 ± 2	81 ± 4	80 ± 1	83 ± 3	81 ± 1
	40	81 ± 2	79 ± 1	73 ± 2	74 ± 5	71 ± 1	70 ± 4	73 ± 2

При содержаниях ПАУ на уровне 0.02, 0.4 и 4 мкг/л в воде и высоких концентрациях ПХБ (до 20 мкг/л) снижения степеней извлечения исследуемых аналитов не наблюдали. При десятикратном избытке ПХБ (40 мкг/л) степени извлечения ПАУ снижались на 10 – 15%, а ПХБ на 6 – 11%. Можно полагать, что в условиях сильно загрязненных суперэкоксикантами природных вод объема капли экстрагента может не хватать для полного извлечения ПАУ и ПХБ. В тех случаях, когда концентрация аналитов

была выше 20 мкг/л, целесообразно экстракцию проводить в два этапа. По сумме результатов анализа первого и второго экстрактов можно рассчитать концентрацию аналитов до 40 мкг/л.

По результатам проведенных исследований установили оптимальные условия ГХ-МС анализа вод при совместном присутствии ПАУ и ПХБ: температурная программа – 60 °С/1 мин – нагрев 12 °С/мин – 170 °С/5 мин – нагрев 8 °С/мин – 280 °С/8 мин – нагрев 10 °С/мин – 290 °С/25 мин. Сканирование проводили в режиме SIM по m/z: ПХБ – 252, 296, 326, 360, 392; ПАУ – 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278. Разработанная методика позволяет определять ПХБ в водах на уровне 0.02 мкг/л, нафталин, аценафтен, аценафтилен и флуорен – 0.02 мкг/л, остальные ПАУ – 0.01 мкг/л.

Рассмотрели также возможность извлечения и концентрирования аналитов экстракционным вымораживанием под действием центробежных сил при разработке экспрессной методики совместного определения ПАУ и ПХБ в водах. Оптимизацию условий экстракционного вымораживания проводили с применением трехфакторного дизайна эксперимента Бокса-Бенкена на трех уровнях. В качестве независимых переменных выбрали концентрацию аналитов – 1, 50 и 100 нг/л; содержание ацетонитрила в экстракционной смеси – 10, 15 и 20%; степень хлорированности бифенильного кольца – ди-, пента- и гептахлорбифенилы. Диапазон содержания ацетонитрила в анализируемой смеси определялся возможностью концентрирования аналитов и количественного отделения экстракта от кристаллической фазы. Экспериментально установили, что отделение экстракта достигается при концентрации ацетонитрила более 10%, при меньших концентрациях растворитель втягивается в поры образующейся фазы льда капиллярными силами. Полученные в ходе статистической обработки результаты показали, что концентрации и степень хлорированности бифенилов не являются определяющими (*p*-value для рассчитанных коэффициентов более 0.05), а значимым оказался фактор «содержание ацетонитрила в экстракционной смеси». Анализ площади поверхности полученной модели позволил установить область оптимальных значений содержания ацетонитрила – от 14 до 21%. Дальнейшие исследования показали, что степени извлечения ПХБ были максимальными и не менялись при переходе к 15% ацетонитрила.

В оптимизированных условиях пробоподготовки проводили оценку совместного экстрагирования ПАУ и ПХБ из модельных смесей воды с содержанием каждого аналита (16 ПАУ и 7 ПХБ) на трех уровнях концентрации – 0.2, 50, 500 нг/л. Степени извлечения 16 ПАУ варьировали от 92 до 98% при высоких степенях извлечения ПХБ (более 95%). Поскольку в реальных образцах воды возможно присутствие других органических суперэкоксикантов, например, хлорорганических пестицидов (ХОП), проводили оценку их влияния на степени извлечения аналитов при одновременном присутствии всех компонентов. Исследования проводили на модельных смесях воды при трех уровнях содержания каждого ПАУ, ПХБ и ХОП – 0.1, 0.5 и 1 мкг/л. Методом «введено–найдено» установили, что в исследуемом диапазоне концентраций ХОП не влияют на определение ПХБ и ПАУ.

Помимо суперэкоксикантов в природную воду могут поступать и находиться в толще воды нефтяные углеводороды с концентрацией до сотен мкг/л, особенно вблизи центров с высокой антропогенной нагрузкой. Изучили влияние нефтяных углеводородов на определение аналитов. Исследования проводили на образцах загрязненной дизельным

топливом (30 – 50 мкг/мл каждого *n*-парафинового углеводорода C₁₄ – C₃₄ в экстракте) природной воды с добавкой ПХБ с концентрациями каждого аналита 500 нг/л. После процедуры ЭВЦ степени извлечения аналитов составили 95 – 100%, а концентрация углеводородов в экстракте оказалась ниже 0.05 мкг/мл. Как видно, *n*-парафиновые компоненты топлива в условиях пробоподготовки с ЭВЦ практически не извлекались в ацетонитрильный экстракт, и не мешали определению ПХБ. Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости находились в диапазоне 4.2 – 6.8% (ПАУ), 5.3 – 8.1% (ПХБ) при точности ГХ-МС определения 10 – 15% с пределами определения 0.2 мкг/л (ПАУ) и 0.1 мкг/л (ПХБ).

Оптимизированные схемы пробоподготовки отдельного извлечения ПАУ/ПХБ из почв (донных отложений) адаптировали для условий определения аналитов при их совместном присутствии в природных объектах. Для этого в 5 мл ацетонитрила добавляли 1 г образца почвы, встряхивали в течение 20 мин на шейкере при 1000 об/мин («Multi Reax Heidolph», Германия), смесь отстаивали, затем добавляли 5 мл бидистиллированной воды, вновь встряхивали на шейкере в течение 10 мин при 500 об/мин. Экстракционное вымораживание полученной пробы проводили в течение 25 мин в криоэкстракторе «ЭВЦ-1» (Россия) при 4000 об/мин и температуре морозильной установки (–29±2) °С. Затем ацетонитрильный экстракт декантировали с поверхности льда в герметичные флаконы, взвешивали, и проводили анализ. Оценка эффективности данной схемы пробоподготовки для извлечения аналитов проводили на образцах почв с добавками ПАУ 1, 150 и 500 мкг/кг и ПХБ – 7.5, 150 и 500 мкг/кг. В оптимизированных условиях степени извлечения аналитов при совместном присутствии составили 90 – 94% для 7 конгенов ПХБ и 91 – 98% для 16 ПАУ.

Разработанная схема анализа позволяет определять ПАУ на уровнях 1 – 5 мкг/кг и 5 мкг/кг исследуемые 7 ПХБ в почвах и донных отложениях с точностью 22 – 30%. Хлорорганические соединения и нефтяные углеводороды не мешали определению аналитов, что позволяет применять разработанные методики для определения ПАУ и ПХБ в загрязненных природных объектах.

Апробация методик определения ПАУ и ПХБ на реальных объектах

Разработанные аналитические схемы определения ПАУ и ПХБ позволяют проводить экоаналитический мониторинг водных экосистем, почв и донных отложений с учетом специфики анализируемых объектов. На рисунке 6 представлена схема ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ с использованием DLLME, которую применяли при оценке содержания аналитов в почвах Имеретинской низменности (г. Сочи), донных отложениях Курчанского лимана (Темрюкский р-н) и Азовского моря (Темрюкский залив).

Концентрации ПАУ и ПХБ в образцах почв Имеретинской низменности были на уровне фоновых значений для промышленных центров и суммарно не превышали 100 мкг/кг (таблица 3). В донных отложениях Курчанского лимана наблюдали наибольшие содержания ПАУ, что свидетельствует об интенсивной хозяйственной деятельности. В донных отложениях Темрюкского залива обнаружили «тяжелые» ПАУ, которые попадают в акваторию в составе нефтепродуктов антропогенного и естественного происхождения, а также судоходством в акватории Азовского моря. Достаточно распространенные конгены – ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153

Сравнительный анализ характеристик методик определения ПАУ и ПХБ в природных объектах подтверждает, что они позволяют одновременно определять суперэкоотоксиканты на более низких уровнях, чем ПДК, они менее трудоемки, а по чувствительности не уступают показателям действующих методик (таблица 5).

Таблица 3 – Содержания ПАУ и ПХБ в почвах Имеретинской низменности (г. Сочи) и донных отложениях Темрюкского залива и Курчанского лимана Азовского моря

Аналит	Концентрация, мкг/кг					ПДК/ОДК, мкг/кг
	Почвы (Сочи)	Донные отложения				
		Темрюкский залив		Курчанский лиман		
		лето	осень	лето	осень	
Наф	< 0.5	2.1 ± 0.6	3.1 ± 0.9	11 ± 3	38 ± 11	н/у
Аце	< 0.5	2.0 ± 0.6	2.8 ± 0.8	5.7 ± 1.6	9.2 ± 2.6	н/у
Ацен	< 0.5	2.5 ± 0.8	4.1 ± 1.3	7.8 ± 2.5	17 ± 5	н/у
Флу	< 0.5	11 ± 2	5.0 ± 0.9	9 ± 2	28 ± 5	н/у
Фен	< 0.2	12 ± 3	6.3 ± 1.1	13 ± 2	26 ± 4	н/у
Антр	< 0.2	1.1 ± 0.3	2.8 ± 0.5	1.7 ± 0.3	7.5 ± 1.4	н/у
Флуор	8.4 ± 1.2	1.8 ± 0.5	5.1 ± 1.4	14 ± 4	7.9 ± 2.2	н/у
Пир	7.1 ± 1.0	16 ± 3	20 ± 3	18 ± 2	8.0 ± 1.0	н/у
Б[a]А	12 ± 2	12 ± 2	18 ± 3	5.6 ± 0.9	11 ± 2	н/у
Хри	1.5 ± 0.2	6.9 ± 1.1	7.1 ± 0.9	2.3 ± 0.3	5.1 ± 0.7	н/у
Б[b]Ф	10 ± 1	13 ± 2	9.8 ± 1.5	1.2 ± 0.2	7.8 ± 1.2	н/у
Б[k]Ф	2.8 ± 0.5	3.3 ± 0.5	7.8 ± 1.2	2.1 ± 0.3	8.2 ± 1.2	н/у
Б[a]П	3.2 ± 0.5	4.1 ± 0.6	2.3 ± 0.3	2.3 ± 0.3	5.8 ± 0.8	20
Б[e]П	3.1 ± 0.4	1.7 ± 0.3	1.1 ± 0.1	1.5 ± 0.2	3.2 ± 0.4	н/у
Д[a,h]А	1.8 ± 0.3	6.7 ± 1.0	4.3 ± 0.6	3.1 ± 0.4	2.0 ± 0.3	н/у
Б[g,h,i]П	3.9 ± 0.6	2.5 ± 0.8	1.8 ± 0.6	2.1 ± 0.7	2.7 ± 0.9	н/у
ПХБ-5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	н/у
ПХБ-11	< 1	< 1	3.2 ± 0.9	< 1	< 1	н/у
ПХБ-28	< 0.5	0.51 ± 0.14	1.2 ± 0.4	1.5 ± 0.4	2.7 ± 0.8	1.0
ПХБ-29	< 0.5	0.78 ± 0.20	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-52	< 0.5	1.1 ± 0.3	5.1 ± 1.4	< 0.5	3.4 ± 0.9	1.0
ПХБ-47	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-49	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-44	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-89	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ 101	< 0.5	< 0.5	2.8 ± 0.7	< 0.5	4.8 ± 1.2	4.0
ПХБ-99	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-87	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-110	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	3.9 ± 1.0	н/у
ПХБ-118	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.58 ± 0.17	2.1 ± 0.6	4.0
ПХБ-105	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-138	< 0.5	< 0.5	1.8 ± 0.5	0.51 ± 0.14	1.1 ± 0.3	4.0
ПХБ-153	< 0.5	0.50 ± 0.11	1.5 ± 0.3	0.55 ± 0.12	0.78 ± 0.17	4.0
ПХБ-155	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-156	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-157	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-167	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	н/у
ПХБ-180	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.68 ± 0.12	4.0
7 ПХБ (суммарно)	–	2.1	12	3.1	16	20
22 ПХБ (суммарно)	–	2.9	16	3.1	19	–

Таблица 4 – Содержания ПАУ и ПХБ в природных водах, определенные по аттестованным методикам и разработанным схемам анализа с DLLME

Аналит	Концентрация, нг/л					
	озерная вода		морская вода (Азовское море)		морская вода (Черное море)	
	МИ ^{1,2}	Методика с DLLME ^{3,4}	МИ ^{1,2}	Методика с DLLME ^{3,4}	МИ ^{1,2}	Методика с DLLME ^{3,4}
Наф	< 20	< 0.20	< 20	< 0.20	< 20	< 0.20
2-МН	< 20	< 0.15	< 20	< 0.15	< 20	< 0.15
Биф	< 20	< 0.15	< 20	< 0.15	< 20	< 0.15
Аце	< 20	< 0.15	< 20	< 0.15	< 20	12±2
Ацен	н/о	< 0.15	н/о	< 0.15	н/о	<0.15
Флу	< 1.5	< 0.15	< 1.5	1.6±0.2	< 1.5	<0.15
Фен	4.8±3.2	3.1±0.3	2.0±1.4	1.4±0.2	0.8±0.5	1.3±0.2
Антр	0.32±0.14	0.46±0.07	<0.2	<0.15	<0.2	<0.15
Пир	1.8±1.5	2.2±0.3	<0.05	<0.15	11±3	14±2
Флуор	5.1±1.9	5.9±0.8	0.55±0.21	0.72±0.09	0.14±0.05	0.19±0.02
Б[а]А	н/о	< 0.10	н/о	< 0.10	н/о	< 0.10
Хри	< 0.05	< 0.10	0.08±0.05	0.11±0.01	0.18±0.11	0.27±0.03
Триф	< 0.5	< 0.10	0.64±0.32	0.84±0.11	3.9±2.0	5.7±0.7
Б[б]Ф	0.41±0.20	0.78±0.08	< 0.05	< 0.10	0.14±0.07	0.19±0.02
Б[к]Ф	0.44±0.20	0.35±0.04	< 0.02	< 0.10	0.08±0.04	0.10±0.01
Б[а]П	< 0.02	< 0.10	< 0.02	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Б[е]П	н/о	1.8±0.2	н/о	< 0.10	н/о	0.18±0.02
И[1,2,3-с,d]П	н/о	0.15±0.02	н/о	< 0.10	н/о	0.13±0.01
Д[а,h]А	4.1±2.5	3.0±0.4	< 0.05	< 0.10	0.19±0.11	0.27±0.04
Б[g,h,i]П	0.17±0.06	0.21±0.03	< 0.05	< 0.10	0.08±0.05	0.12±0.02
ПХБ-5	<0.001	<0.010	<0.001	<0.010	<0.001	<0.010
ПХБ-11	н/о	<0.010	н/о	<0.010	н/о	<0.010
ПХБ-28	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-29	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-52	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-47	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-49	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-44	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-89	н/о	<0.005	н/о	<0.005	н/о	<0.005
ПХБ 101	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-99	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-87	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-110	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-118	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-105	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-138	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-153	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-155	н/о	<0.005	н/о	<0.005	н/о	<0.005
ПХБ-156	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-157	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-167	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005
ПХБ-180	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005

1 – ФР.1.31.2007.03947 (ПАУ); 2 – ФР.1.31.2013.14194 (ПХБ); 3 – с бинарным диспергирующим агентом (ПАУ); 4 – со смесями растворителей в качестве экстрагента и диспергирующего агента (ПХБ); н/о – не определяется

Таблица 5 – Сравнение методик определения ПАУ, ПХБ в водах и почвах с использованием различных схем пробоподготовки

Тип экстракции		ЖЖЭ ¹	DLLME ²	ЭВЦ ²
Объем экстрагента, мл		30 – 100	0.05 – 0.150	1.7 – 5
Количество этапов анализа		4	2	2
Продолжительность пробоподготовки ¹ образца, мин.		60	10	30
Количество проб за один цикл пробоподготовки		1	12*	8*
Объем анализируемого образца, мл		1000	10 0	9,5
Количество извлекаемых аналитов		20 ПХБ, 16 ПАУ	22 ПХБ, 20 ПАУ, 16 ПАУ + 7 ПХБ	22 ПХБ, 20 ПАУ, 16 ПАУ + 7 ПХБ
Предел определения аналита в почве, мкг/кг	ПХБ	1,0	0,50 – 1,0	5,0
	ПАУ	0.02 – 20	0.2 – 0.5 0.01 – 0.02	1.0 – 5.0 0.25 – 1.3
	ПАУ+ПХБ	–	–	1.0 – 5.0
Предел определения аналита в воде, мкг/л	ПХБ	0.001	0.005 – 0.010	0.01
	ПАУ	0.00002 – 0,020	0.010 – 0.020 0.0001 – 0.0002	0.13 – 0.20 0.0013 – 0.0020
	ПАУ+ПХБ	–	0.01 – 0.02	0.1 – 0.2
Неопределенность измерений аналита в почве, %	ПХБ	15 – 22	20 – 33	20 – 33
	ПАУ	17 – 52	20 – 43 24 – 41	20 – 27 18 – 25
	ПАУ+ПХБ	–	–	22 – 30
Неопределенность измерений аналита в воде, %	ПХБ	18 – 30	20 – 33	10 – 16
	ПАУ	33 – 82	18 – 38 18 – 35	15 – 28 14 – 30
	ПАУ+ПХБ	–	16 – 36	10 – 15

1 – ФР.1.31.2013.14194 (ПХБ/почвы), ФР.1.31.2011.10538 (ПХБ/воды), ФР.1.31.2007.03548 (ПАУ/почвы), ФР.1.31.2007.03947 (ПАУ/воды); 2 – разработанные методики; 3 – ГХ-МС детектирование; 4 – ВЭЖХ-ФЛД/ДМД детектирование; *количество ограничивается только посадочными местами в роторе центрифуги

Разработанные схемы пробоподготовки по технике DLLME и ЭВЦ позволяют сократить время и производительность анализа, они более предпочтительны при оценке загрязненности ПАУ и ПХБ природных объектов, а аналитические схемы позволяют одновременно определять аналиты на более низких, чем ПДК уровнях их содержаний.

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности экстракционного извлечения и концентрирования при хроматографическом определении ПАУ и ПХБ в многокомпонентных природных матрицах. Показана высокая эффективность техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим агентом, а также экстракционного вымораживания под действием центробежных сил. С использованием трехфакторного дизайна Бокса-Бенкена оптимизированы условия извлечения ПХБ различной степени хлорированности DLLME с различными составами диспергирующего агента из природных вод, почв и донных отложений. Для процедуры пробоподготовки с ЭВЦ установлена область оптимальных содержаний растворителя (ацетонитрила), использованная для определения ПХБ в природных объектах (14 – 21%).

2. Разработаны методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения 20 ПАУ различного строения в водах, почвах и донных отложениях с DLLME с бинарным диспергирующим агентом. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ составили 0.10 – 0.20 нг/л, а ГХ-МС определения –10 – 20 нг/л. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах и донных отложениях составили от 0.01 до 0.02 мкг/кг, а ГХ-МС – от 1 до 2 мкг/кг.

3. Разработана аналитическая схема ГХ-МС определения 22 ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях с DLLME смесями растворителей. Диапазон определяемых концентраций ПХБ-5 и ПХБ-11 в природных водах составил 0.010 – 15 мкг/л, остальных конгеренов 0.005 – 15 мкг/л. В почвах и донных отложениях этот показатель для ПХБ-5 и ПХБ-11 составил 1 – 50 мкг/кг, для остальных аналитов – 0.5 – 50 мкг/кг. Разработанная схема DLLME позволяет извлекать одновременно 22 ПХБ различной степени хлорированности в широком диапазоне концентраций.

4. Разработана методика одновременного ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах с DLLME с бинарным диспергирующим агентом. Оценено влияние ПХБ на извлечение ПАУ. Предлагаемая схема анализа позволила одновременно определять ПАУ и ПХБ в диапазоне 0.02 – 40 мкг/л в природных водах. С применением техники ЭВЦ разработана схема ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ с пределами определения аналитов 0.1 – 0.2 мкг/л в воде и 1.0 – 5.0 мкг/кг в почвах и донных отложениях.

5. Разработана аналитическая схема ГХ-МС определения ПХБ в водах с техникой экстракционного вымораживания под действием центробежных сил для извлечения аналитов. Степени извлечения ПХБ из вод составили более 90% при относительном стандартном отклонении повторяемости 4.2 – 6.8% и воспроизводимости 5.3 – 8.1%. Методика позволяет определять 7 ПХБ в диапазоне 0.1 – 5 мкг/л с точностью 10 – 15%.

6. Разработанные схемы анализа образцов вод и донных отложений апробировали при комплексном экологическом мониторинге водных экосистем Азовского и Черного морей, а также почв прилегающих территорий. Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы в природных водах метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2019.33863.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Червонная, Т.А. Определение полихлорированных бифенилов в водах методом газовой хромато-масс-спектрометрии с экстракционным вымораживанием аналитов / **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, З.А. Темердашев, В.Н. Бехтерев, И.Г. Корпакова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – № 5. – С. 20–26.

2. Темердашев, З.А. Одновременная дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, **Т.А. Червонная** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – № 6. – С. 1069–1079.

3. Temerdashev, Z. A new scheme of dispersive liquid-liquid microextraction of polychlorinated biphenyls having different degrees of chlorination from waters with subsequent identification by gas chromatography coupled with mass spectrometry / Z. Temerdashev,

T. Chervonnaya, T. Musorina, O.Shpigun // *Microchemical Journal*. – 2023. – Vol.194. – 109321. – P. 1 – 7.

4. Temerdashev, Z. Simultaneous dispersive liquid–liquid microextraction and determination of different polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water / Z. Temerdashev, S. Prasad, T. Musorina, **T. Chervonnaya**, Zh. Arutyunyan // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27(23). 8586. – P. 1 – 17.

5. Темердашев, З.А. Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, Т.А. Червонная, Ж.В. Арутюнян // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1059-1076. [Temerdashev, Z.A. Possibilities and limitations of solid-phase and liquid extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples / Z.A. Temerdashev, T.N. Musorina, **T.A. Chervonnaya**, Z.V. Arutyunyan // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 76. – № 12. – P. 1357-1370].

6. Темердашев, З.А. Хроматомасс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с применением техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, **Т.А. Червонная** // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – № 8. – С. 702–713. [Temerdashev, Z.A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Bottom Sediments by Gas Chromatography–Mass Spectrometry using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction / Z.A. Temerdashev, T.N. Musorina, **T.A. Chervonnaya** // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 75.– № 8. – С. 1000-1010].

7. Темердашев, З.А. Пробоподготовка почв и донных отложений с использованием техники экстракционного вымораживания при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ / З.А. Темердашев, **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, В.Н. Бехтерев // *Аналитика и контроль*. – 2020. – Т. 24. – № 4. – С. 287-297.

8. Темердашев, З.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, Н.В. Киселева, Б.Д. Елецкий, **Т.А. Червонная** // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73. – № 12. – С. 897 – 905 [Gas Chromatography–Mass Spectrometry Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water / Z.A. Temerdashev, T.N. Musorina, N.V. Kiseleva, **T.A. Chervonnaya**, B.D. Eletsii // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 73. – № 12. – С. 1154–1161].

9. Патент РФ № 2019115408. Способ определения полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях: **№ 2019115408.** заявл. **20.05.2019** : **опубл.** 21.04.2020 / **Т.А. Червонная**, Т.А. Мусорина, З.А. Темердашев; заявитель, патентообладатель Кубанский государственный университет.

10. Довгая, П.А. Извлечение суперэкоксикантов из вод смесями растворителей для дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции при ГХ-МС определении / П.А. Довгая, **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, И.Г. Корпакова // *Сборник IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием*. г. Краснодар, 2023, с. 195.

11. Арутюнян, Ж.В. Концентрирование аналитов дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией и экстракционным вымораживанием при ВЭЖХ-ФЛД определении ПАУ в водах / Ж.В. Арутюнян, П.А. Довгая, **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, В.Н. Бехтерев, З.А. Темердашев // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. 26-30 сентября 2022. г. Москва. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г, с.437. ISBN 978-5-905049-27-9.

12. Довгая, П.А. Извлечение ПАУ и ПХБ из вод дисперсионной жидкостной микроэкстракцией с бинарным диспергирующим агентом / П.А. Довгая, Ж.В. Арутюнян, **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, И.Г. Корпакова // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. 26-30 сентября 2022. г. Москва. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г, с.412. ISBN 978-5-905049-27-9.

13. Arutyunyan, Zh.V. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS for analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water / Zh.V. Arutyunyan, **Т.А. Chervonnaya**, Т.Н. Musorina, Z.A. Temerdashev // Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». Saint Petersburg, 2021, p. 53.

14. Chervonnaya, T.A. The gas chromatography - mass spectrometry determination PAHs in environmental objects using dispersive liquid-liquid microextraction / **Т.А. Chervonnaya**, Т.Н. Musorina, Z.A. Temerdashev. // Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». Saint Petersburg, 2021, p. 62.

15. Абрамян, Л.А. Концентрирование ПХБ из почв дисперсионной жидкость – жидкостной микроэкстракцией / Л.А. Абрамян, Р.С. Васенко, Т.Н. Мусорина, **Т.А. Червонная**, А.З. Темердашев // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 2021, с. 194

16. Васенко, Р.С. Оптимизация условий извлечения ПХБ при их хроматомасс - спектрометрическом определении в почвах и донных отложениях / Р.С. Васенко, Л.А. Абрамян, **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, А.З. Темердашев // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 2021, с. 198

17. Червонная, Т.А. Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция ПАУ и хроматографическое определение в объектах окружающей среды / **Т.А. Червонная**, Т.Н. Мусорина, З.А. Темердашев // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 2021, с. 224

Червонная Татьяна Артемовна

Эколого-аналитический контроль загрязнения водных экосистем и почв полиароматическими углеводородами и полихлорбифенилами

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.–изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ №

Издательско–полиграфический центр

Кубанского государственного университета

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.